

Ladungsaustausch schneller Edelgasatome und Fullerene mit Festkörperoberflächen

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des akademischen Grades

d o c t o r r e r u m n a t u r a l i u m

(Dr. rer. nat.)

im Fach Physik

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl.-Phys. Stephan Ernst Wethekam

geboren am 14.09.1977 in Berlin

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr. Dr. h.c. Christoph Marksches

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

Prof. Dr. Lutz-Helmut Schön

Gutachter/innen: 1. Prof. Dr. Helmut Winter
 2. Prof. Dr. Peter Bauer
 3. Prof. Dr. Rosa Monreal Vélez

Tag der mündlichen Prüfung: 14.07.2009

Abstract

This work is devoted to the study of model systems for the interaction of atoms, molecules, and their ions with solid surfaces. The thesis consists of three parts.

In the first part, He atoms and ions with keV energies are scattered under grazing angles of incidence from Al(111), Al(100), and Al(110) surfaces. Fractions of surviving ions and normal energy gains of He^+ ions prior to neutralization, derived from shifts of angular distributions for incident atoms and ions, are compared to results from three-dimensional Monte Carlo simulations based on theoretically calculated Auger neutralization rates and He ground-state energy shifts. From the good agreement of experimental data with simulations, a detailed microscopic understanding for a model system of ion-surface interactions is concluded. The studies are extended to noble gas atoms and surfaces with a more complex electronic structure as well as the Auger ionization process, for which a comparison to simulations based on first ab-initio calculations is presented.

In the second set of experiments, the formation of doubly excited states of He atoms during collisions of He^{2+} ions with energies between 60 eV and 1 keV with Ni(110) and Fe(110) surfaces is studied via Auger electron spectroscopy. The electron spectra from autoionization of doubly excited states of $2\ell 2\ell'$ configurations show a pronounced dependence on the coverage of the target surface with adsorbates. Thermal desorption and dissolution of surface contaminations into the bulk at elevated temperatures provide an alternative interpretation of recent work where the local electron spin polarization of Ni(110) and Fe(110) surfaces was deduced from changes in the electron spectra as function of target temperature.

In the third part, angular distributions, fragmentation, and charge fractions are studied for grazing scattering of C_{60} fullerene ions with keV energies from Al(100), Be(0001), and LiF(100) surfaces. At low energies for the motion along the surface normal, the fullerenes are scattered nearly elastically, whereas for larger normal energies, the energy loss is substantial with pronounced differences for metal and insulator surfaces. From a comparison with classical trajectory simulations, a strong perturbation of the elastic properties of the fullerene by a nearby metal surface is concluded. Shifts of angular distributions for incident C_{60}^+ and C_{60}^{2+} projectiles for the metal surfaces are in quantitative accord with a classical over-the-barrier model and provide the first information on distances of electron transfer for positively charged fullerenes in front of metal surfaces. For the LiF(100) surface, pronounced kinematically induced internal excitations due to interactions with the periodic electric field at the surface are observed.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Modellsysteme der Wechselwirkung von Atomen, Molekülen und deren Ionen mit Festkörperoberflächen studiert. Die Dissertation besteht aus drei Teilen.

Im ersten Teil werden Experimente zur Streuung von He-Atomen und -Ionen mit Energien im keV-Bereich unter streifendem Einfall an Al(111)-, Al(100)- und Al(110)-Oberflächen vorgestellt. Anteile überlebender Ionen und aus Verschiebungen der Winkelverteilungen für einlaufende Atome und Ionen abgeleiteten Senkrechterenergiegewinne für He^+ -Ionen sind in guter Übereinstimmung mit dreidimensionalen Monte-Carlo Simulationen auf Basis von theoretischen Auger-Neutralisationsraten und He-1s-Grundzustandsenergieverschiebungen. Damit liegt ein detailliertes mikroskopisches Verständnis dieses Modellsystems der Atom-Oberflächen-Wechselwirkung vor. Die Studien wurden auf Edelgase und Oberflächen mit komplexerer elektronischer Struktur sowie Ionisationsprozesse erweitert. Im Zentrum letzterer steht die Auger-Ionisation, für die erstmalig Simulationen auf Basis einer ab-initio Theorie des Elektronenverlusts präsentiert werden.

Im zweiten Teil wird die Formierung von doppelt-angeregten He-Atomen bei der Streuung von He^{2+} -Ionen mit Energien von 60 eV bis 1 keV an Ni(110)- und Fe(110)-Oberflächen mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie studiert. Die Autoionisationsspektren der Zustände von He I $2\ell 2\ell'$ -Konfigurationen zeigen eine ausgeprägte Sensitivität auf die Belegung der Oberflächen mit Adsorbaten und deren Umordnung, Desorption bzw. Lösung im Volumen des Festkörpers bei Erhöhung der Temperatur. In diesem Rahmen ergibt sich eine alternative Interpretation aktueller Arbeiten, in denen entsprechende Temperaturabhängigkeiten von Elektronenspektren zur Ableitung der Spin-Polarisation von Ni(110)- und Fe(110)-Oberflächen verwendet wurden.

Im dritten Teil werden Winkelverteilungen, Fragmentspektren und Ladungsanteile für die Streuung von C_{60} -Molekülionen mit Energien im keV-Bereich an Al(100), Be(0001) und LiF(100)-Oberflächen unter streifendem Einfall studiert. Für niedrige Energien der Bewegung senkrecht zur Oberfläche werden die Fullerene elastisch reflektiert. Für höhere Energien treten Energieverluste mit ausgeprägten Unterschieden für Metall- und Isolatoroberflächen auf. Auf Basis von klassischen Trajektoriensimulationen wird gezeigt, dass die elastischen Eigenschaften des Fulleren durch die Metalloberflächen stark modifiziert werden. Verschiebungen von Winkelverteilungen für die Streuung von C_{60}^+ und C_{60}^{2+} an Al(100) und Be(0001) sind in quantitativer Übereinstimmung mit einem klassischen Barrierenmodell des Ladungstransfers. Dabei wird erstmalig ein Abstand des Elektroneneinfangs für ein positiv geladenes Fullerenion vor einer Metalloberfläche gemessen. Für die LiF(100)-Oberfläche treten ausgeprägte kinematisch induzierte interne Anregungen der Moleküle durch das periodische elektrische Feld an der Oberfläche auf.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	XI
Tabellenverzeichnis	XVII
Abkürzungen	XIX
Atomare Einheiten	XXI
I Einführung und Grundlagen	1
1 Einleitung	3
1.1 Ladungstransferprozesse	4
1.1.1 Experimentelle Methoden	4
1.1.2 Resonanter Ladungstransfer	6
1.1.3 Auger-Prozesse	7
1.2 Streifende Streuung	9
1.3 Gliederung der Arbeit	10
2 Experiment	13
2.1 Ionenbeschleuniger	13
2.1.1 Aufbau des Ionenbeschleunigers	15
2.1.2 Ionenquellen	16
2.2 UHV-Streukammer	19
2.2.1 Vakuumherzeugung und Strahldefinition	19
2.2.2 Targetmanipulator und Analysefelder	22
2.2.3 Oberflächenanalytik	22
2.3 Detektoren	23
2.3.1 Channeltron-Detektor	24
2.3.2 Microchannel-Plate (MCP) Detektor	24
2.3.3 Elektronenspektrometer	29

3	Oberflächen	31
3.1	Targetpräparation	31
3.1.1	Präparationsmethode	31
3.1.2	Überwachung der Oberflächenqualität	32
3.2	Elektronische Struktur	38
3.2.1	Jellium-Oberflächen: Al(111), Al(100), Al(110)	38
3.2.2	Oberfläche mit projizierter Bandlücke: Be(0001) . . .	40
3.2.3	Ferromagnetische Oberflächen: Ni(110), Fe(110)	43
3.2.4	Isolatoroberfläche: LiF(100)	45
3.2.5	Messung der Austrittsarbeit	46
3.3	Gitterschwingungen	49
4	Wechselwirkung Projektil-Oberfläche: Potential und Niveauverschiebung	53
4.1	Geschirmte Coulombpotentiale	54
4.2	Oberflächengitterführung (Channeling)	55
4.3	Erweiterte Ansätze, Regenbogenstreuung	57
4.4	Bildladungswechselwirkung und Niveauverschiebung	61
5	Wechselwirkung Projektil-Oberfläche: Ladungstransfer	67
5.1	Klassifikation von Ladungstransferprozessen	67
5.2	Resonanter Ladungstransfer	70
5.2.1	Klassisches Barrierenmodell (COB)	71
5.2.2	Modell der verschobenen Fermi-Kugel	72
5.2.3	Raten des resonanten Ladungstransfers	73
5.3	Auger-Prozesse	78
5.3.1	Auger-Neutralisation	78
5.3.2	Kinematische Auger-Ionisation	81
II	Wechselwirkung von Edelgasionen und -atomen mit Metalloberflächen	83
6	Übersicht Teil II	85
6.1	Messverfahren und Wechselwirkungsszenario	86
6.2	Einordnung in das physikalische Umfeld	93
7	He - Al(111), Al(100), Al(110): Neutralisation und Niveauverschiebung	99
7.1	Studie zur Existenz einer einzelnen definierten Neutralisationsrate mittels Isotopeneffekt	99
7.2	Experimentelle Daten	103
7.2.1	Anteile überlebender Ionen	103
7.2.2	Senkrechtenergiegewinne	106

7.3	Theoretisches Modell	110
7.3.1	Modellierung der Oberfläche	110
7.3.2	Auger-Neutralisations-Raten	113
7.3.3	Wechselwirkungspotential und He Grundzustandsenergieverschiebung	115
7.4	Ergebnisse und Diskussion	117
7.4.1	Flächenabhängigkeit	117
7.4.2	Isotopeneffekt	122
7.5	Dreidimensionale Monte-Carlo Simulation vs. Kontinuumsnäherung	122
7.6	Ausblick: Ne, Ar - Al(111), Al(100), Al(110)	127
7.6.1	Ne - Al(111), Al(100), Al(110)	127
7.6.2	Ar - Al(111), Al(100), Al(110)	130
8	He - Be(0001): Neutralisation und Niveauverschiebung	133
8.1	Theoretische Neutralisationsraten	133
8.2	Experimentelle Daten	135
8.3	Analyse und Diskussion	136
9	He - Ni(110): Neutralisation und Oberflächenmagnetismus	141
9.1	Ladungsanteile für Streuung von He ⁺ an spinpolarisierter Oberfläche	141
9.2	Ergebnisse und Diskussion	143
10	He - Al(111): Ionisation	149
10.1	Experimentelle Daten	149
10.2	Theoretisches Modell	150
10.2.1	Auger-Ionisations-Raten	152
10.2.2	Resonante Ladungstransferraten	155
10.2.3	Vergleich von AI-, RI- und RN-Raten	156
10.3	Ergebnisse und Diskussion	158
10.3.1	Auger-Prozesse	158
10.3.2	Rolle von resonanten Prozessen	165
10.3.3	Einfluss des Wechselwirkungspotentials und der Gitterschwingungen	166
10.3.4	Kombinierte Behandlung von Auger- und resonanten Prozessen	166
10.4	Ausblick: Ne - Al(111)	169
11	Zusammenfassung Teil II	171

III	Autoionisation von doppelt-angeregten He-Atomen an ferromagnetischen Oberflächen	175
12	Übersicht Teil III	177
12.1	Wechselwirkungsszenario und physikalisches Umfeld	178
12.2	Arbeiten von Unipan <i>et al.</i>	183
13	Experimentelle Daten	187
13.1	He** - Ni(110): Formierung und Autoionisation	187
13.1.1	Saubere Ni(110)-Oberfläche	187
13.1.2	Adsorbat-bedeckte Ni(110)-Oberfläche	188
13.1.3	Sauerstoff-Überstrukturen auf Ni(110)	195
13.2	He** - Fe(110): Formierung und Autoionisation	197
14	Theoretische Beschreibung	201
14.1	Theoretisches Modell	201
14.2	Ergebnisse	204
15	Zusammenfassung Teil III	211
IV	Wechselwirkung von C₆₀-Molekülonen mit Metall- und Isolatoroberflächen	213
16	Übersicht Teil IV	215
16.1	Wechselwirkungsszenario und physikalisches Umfeld	215
17	C₆₀ - Al(100): Elastizität, interne Anregung, Ladungstransfer	221
17.1	Inelastische Streuung, Analyse von Winkelverteilungen	221
17.1.1	Experimentelle Daten	221
17.1.2	Vergleich der experimentellen Daten mit Simulationen	223
17.1.3	Ergebnisse und Diskussion	229
17.2	Interne Anregung, Fragmentation und Elektronenemission	230
17.2.1	Experimentelle Daten	230
17.2.2	Simulation verzögerter Zerfälle	232
17.2.3	Ergebnisse und Diskussion	236
17.3	Ladungstransfer	240
17.3.1	Messmethode	240
17.3.2	Experimentelle Ergebnisse, theoretisches Modell und Diskussion	243
18	C₆₀ - Be(0001): Elastizität, Ladungstransfer	247
18.1	Inelastische Streuung, Winkel- und Ladungsverteilungen	247
18.2	Ladungstransfer	249

18.2.1	Theoretisches Modell	250
18.2.2	Experimentelle Daten, Ergebnisse und Diskussion . . .	253
19	C₆₀ - LiF(100): Elastizität, interne Anregung, Ladungstransfer	257
19.1	Inelastische Streuung, Analyse von Winkelverteilungen	257
19.2	Interne Anregung und verzögerte Fragmentation	260
19.2.1	Experimentelle Daten	260
19.2.2	Vergleich der experimentellen Daten mit Simulationen, Ergebnisse und Diskussion	264
19.3	Ladungstransfer	267
20	Zusammenfassung Teil IV	271
V	Zusammenfassung und Ausblick	275
21	Zusammenfassung	277
21.1	Wechselwirkung von Edelgasionen und -atomen mit Metalloberflächen	278
21.2	Autoionisation von doppelt-angeregten He-Atomen an ferromagnetischen Oberflächen	279
21.3	Wechselwirkung von C ₆₀ -Molekülonen mit Metall- und Isolatoroberflächen	280
22	Ausblick	283
	Literaturverzeichnis	287
	Danksagung	315
	Lebenslauf des Autors	317
	Publikationen des Autors	319
	Konferenzbeiträge und Seminarvorträge des Autors	323
	Selbständigkeitserklärung	327

Abbildungsverzeichnis

2.1	Photos des Experiments	14
2.2	Schematischer Aufbau des EZR-Ionenbeschleunigers	15
2.3	Elektrische Schaltung des Beschleunigers	16
2.4	Skizze der EZR-Ionenquelle	17
2.5	Fulleren-Massenspektrum für EZR-Ionenquelle	20
2.6	Aufbau der UHV-Streukammer	21
2.7	MCP-Detektor	25
2.8	Funktionsprinzip der Verzögerungsleitung des MCP	25
2.9	Relative lokale Detektionseffizienz des MCP Detektors	26
3.1	Überwachung der Präparation der Oberflächen mittels Targetstrom und Streuverteilung	33
3.2	Vergleich gemessener/simulierter Targetstromkurve und geometrischer Struktur von Al(110)	35
3.3	Vergleich gemessener und simulierter Streuverteilungen	37
3.4	Projizierte Bandstrukturen und Oberflächenzustände von Cu(111) und Be(0001)	42
3.5	Spin-aufgelöste lokale Zustandsdichte einer Ni-Oberfläche	44
3.6	Bandstruktur von LiF(100), Exciton, Trion	46
3.7	Austrittsarbeitsmessung für sauberes und O-bedecktes Ni(110)	48
3.8	Normierte Korrelationsfunktion für thermische Auslenkungen im Debye-Modell	51
4.1	Prinzipdarstellung zur Regenbogenstreuung	58
4.2	He-Al(111): Regenbögen, Wechselwirkungspotential, Breite der Streuverteilungen	59
4.3	Gedankenexperiment zum Zusammenhang von Niveauverschiebung und Wechselwirkungspotentialen.	63
4.4	Theoretische Niveauverschiebungen für das System He-Al(111)	64
5.1	Schematische Darstellung des Wechselwirkungsszenarios He ⁺ -Al-Oberfläche	69
5.2	Schematische Darstellung zum Barrierenmodell (COB)	71

5.3	Schematische Darstellung des Konzepts der verschobenen Fermi-Kugel	74
5.4	Resonante Ionisationsraten für das System $\text{Cs}^0\text{-Cu}(111)$. . .	77
5.5	Raten der Auger-Neutralisation für das System $\text{He-Al}(111)$.	80
5.6	Energiediagramm zur kinematischen Auger-Ionisation (AI) . .	81
6.1	Schema der Messung von Ladungs- und Winkelverteilungen .	87
6.2	Ladungsanteile als Funktion der Energie für Streuung von $^4\text{He}^0$ und $^4\text{He}^+$	88
6.3	Polare Winkelverteilungen für Streuung von He^0 und He^+ an $\text{Al}(111)$	90
6.4	Wechselwirkungsszenario der Neutralisation von He^+ an $\text{Al}(111)$	91
6.5	He^+ -Überlebenswahrscheinlichkeit und Senkrechtenergiegewinn bei Variation der AN-Rate und Niveaushiftung	93
7.1	Anteile überlebender Ionen für Streuung von $^3\text{He}^+$ und $^4\text{He}^+$ an $\text{Al}(100)$	101
7.2	Anteile von He^+ -Ionen für Streuung von $^3\text{He}^{2+}$ und $^4\text{He}^{2+}$ an $\text{Al}(100)$	102
7.3	Isotopen-skalierte Ladungsanteile $\frac{\ln P^+}{\sqrt{M}}$ für Streuung von $^3\text{He}^+$, $^4\text{He}^+$, $^3\text{He}^{2+}$ und $^4\text{He}^{2+}$ an $\text{Al}(100)$	103
7.4	Anteile überlebender $^4\text{He}^+$ -Ionen für Streuung an $\text{Al}(111)$ und $\text{Al}(110)$	104
7.5	Anteile überlebender $^4\text{He}^+$ - und $^3\text{He}^+$ -Ionen für Streuung an $\text{Al}(100)$	107
7.6	Senkrechtenergiegewinne für Streuung von ^4He an $\text{Al}(111)$ und $\text{Al}(110)$	108
7.7	Senkrechtenergiegewinne für Streuung von ^4He und ^3He an $\text{Al}(100)$	109
7.8	Oberflächencluster mit korrelierten thermischen Auslenkungen	112
7.9	Simulierte polare Winkelverteilungen ohne und mit (korrelierten) thermischen Schwingungen einer $\text{Al}(100)$ -Oberfläche .	112
7.10	Volle Halbwertsbreiten simulierter Streuverteilungen ohne und mit (korrelierten) thermischen Schwingungen einer $\text{Al}(100)$ -Oberfläche	113
7.11	Theoretische AN-Raten für $\text{He}^+\text{-Al}(111)$, $\text{Al}(100)$ und $\text{Al}(110)$	114
7.12	Grundzustandsenergieverschiebung und Wechselwirkungspotentiale für $\text{He-Al}(111)$, $\text{Al}(100)$ und $\text{Al}(110)$	116
7.13	Vergleich von experimentellen und theoretischen Anteilen überlebender $^4\text{He}^+$ -Ionen an $\text{Al}(111)$, $\text{Al}(100)$ und $\text{Al}(110)$	118
7.14	Vergleich gemessener und simulierter polarer Winkelverteilungen für Streuung von $^4\text{He}^+$ und $^4\text{He}^0$ an $\text{Al}(111)$	119
7.15	Vergleich von experimentellen und theoretischen Senkrechtenergiegewinnen für $^4\text{He-Al}(111)$, $\text{Al}(100)$, $\text{Al}(110)$	120

7.16	Skalierte Daten und Simulationen zum Isotopeneffekt der Anteile überlebender Ionen und Senkrechtenergiegewinne für ^3He - und ^4He -Al(100)	123
7.17	Vergleich von Anteilen überlebender He^+ -Ionen an Al(111) für 3D Simulation und 1D Kontinuumsnäherung	125
7.18	Vergleich von Senkrechtenergiegewinnen von He an Al(111) für 3D Simulation und 1D Kontinuumsnäherung	126
7.19	Anteile überlebender Ne^+ -Ionen für Al(111), Al(100), Al(110)	128
7.20	Senkrechtenergiegewinne für Ne - Al(111), Al(100), Al(110) .	129
7.21	Obere Schranken der Überlebenswahrscheinlichkeit für Ar^+ - Al(111), Al(100), Al(110)	130
7.22	Senkrechtenergiegewinne für Ar - Al(111), Al(100), Al(110) und Kr - Al(111)	131
7.23	Senkrechtenergiegewinne für H, N, O - Al(100)	132
8.1	AN-Raten für He^+ - Ag(111), Be(0001)	134
8.2	He^+ -Anteile für Streuung von $^4\text{He}^+$ und $^4\text{He}^0$ an Be(0001) . .	136
8.3	Senkrechtenergiegewinn als Funktion der Senkrechtenergie für Streuung von ^4He an Be(0001)	137
8.4	Vergleich gemessener und simulierter Anteile überlebender Ionen für He^+ -Be(0001)	138
8.5	Vergleich gemessener und simulierter Senkrechtenergiegewinne für He-Be(0001)	139
9.1	Berechnete Anteile überlebender $^3\text{He}^+$ -Ionen für Streuung an Ni(110) als Funktion der Spinpolarisation des Targets	143
9.2	He^+ -Ionenanteile als Funktion der Temperatur für die Streuung von $^3\text{He}^0$, $^3\text{He}^+$ und $^3\text{He}^{2+}$ an Ni(110)	144
9.3	Abstände der dichtesten Annäherung von $^3\text{He}^+$ an Ni(110) für verschiedene Targettemperaturen	145
10.1	$^4\text{He}^+$ -Anteile als Funktion der Strahlenergie E für Streuung von $^4\text{He}^0$ -Atomen an Al(111)	150
10.2	Polare Winkelverteilungen für auslaufendes He^0 und He^+ für Streuung von 7,5 keV He an Al(111)	151
10.3	AI-Rate als Funktion des Abstands von $^4\text{He}^0$ mit Energien $E = 4\text{--}8$ keV und Niveauverschiebung von 10 eV zu Al(111) .	152
10.4	AI-Rate für $^4\text{He}^0$ mit Energien $E = 4\text{--}8$ keV im Abstand 1,21 a.u. vor Al(111) als Funktion der Niveauverschiebung . .	153
10.5	AI-Rate für $^4\text{He}^0$ -Al(111) als Funktion der Energie für zwei Werte des Abstands zur Oberfläche und der Niveauverschiebung	153
10.6	Niveauverschiebung und OCB-Potential für He-Al als Funktion des Abstands	154

10.7	Vergleich von AI-, RI- und RN-Raten für ${}^4\text{He}^0\text{-Al(111)}$ als Funktion des Abstands	157
10.8	Vergleich gemessener und auf Basis von AI und AN simulierter He^+ -Anteile für Ionisation von ${}^4\text{He}^0$ an Al(111)	159
10.9	Wahrscheinlichkeiten für Teilprozesse der Formierung von He^+ für Streuung von ${}^4\text{He}^0$ an Al(111)	160
10.10	Vergleich experimenteller und simulierter (auf Basis von AI und AN) Winkelverteilungen für auslaufende Atome und Ionen bei Streuung von ${}^4\text{He}^0$ an Al(111)	162
10.11	Verteilung minimaler Abstände zu Targetatom für ionisierte und nicht ionisierte Projektile für Streuung von ${}^4\text{He}^0$ an Al(111)	164
10.12	Vergleich gemessener und auf Basis von AN, RI und RN simulierter He^+ -Anteile für Ionisation von ${}^4\text{He}^0$ an Al(111) . .	165
10.13	Einfluss der Gitterschwingungen und des Wechselwirkungspotentials auf Ionisation von ${}^4\text{He}^0$ an Al(111)	167
10.14	Vergleich gemessener und auf Basis von AI, AN, RI und RN simulierter He^+ -Anteile für Ionisation von ${}^4\text{He}^0$ an Al(111) .	168
10.15	Ne^+ -Anteile als Funktion der Strahlenergie E für streifende Streuung von Ne^0 an Al(111)	169
12.1	Schema der Neutralisation von He^{2+} an Metalloberfläche und typisches Elektronenspektrum	179
12.2	Schematische Darstellung des Wechselwirkungsszenarios He^{2+} -Metalloberfläche	181
12.3	Typische AuI-Elektronenspektren von Unipan <i>et al.</i> für Streuung von He^{2+} an Ni(110)	184
13.1	Autoionisationsspektren für saubere Ni(110)-Oberfläche . . .	188
13.2	Autoionisationsspektren für saubere und unpräparierte Ni(110)-Oberfläche	189
13.3	Autoionisationsspektren als Funktion der O_2 -Dosis für Ni(110)-Oberfläche	191
13.4	Austrittsarbeit und AuI-Peakverhältnis als Funktion der O_2 -Exposition von Ni(110)	192
13.5	Temperaturabhängigkeit von AuI-Spektren für O-bedeckte Ni(110)-Oberflächen	193
13.6	Direkter Vergleich von AuI-Spektren für saubere und Adsorbat-belegte Ni(110)-Oberfläche mit AuI-Spektren von Unipan <i>et al.</i>	194
13.7	AuI-Spektren für Adsorbat-belegte Ni(110)-Oberflächen für verschiedene Einfallswinkel	195
13.8	AuI-Spektren für O-Überstrukturen auf Ni(110) für verschiedene Einfallswinkel	196

13.9	AuI-Spektren für saubere und Adsorbat-bedeckte Fe(110)- Oberfläche	197
13.10	Austrittsarbeit der Fe(110)-Oberfläche als Funktion der O ₂ - Dosis	198
13.11	AuI-Spektren für Adsorbat-belegte Fe(110)-Oberflächen für verschiedene Einfallswinkel	199
14.1	Simulierte AuI-Spektren für Modelle C und D	205
14.2	Simulierte AuI-Spektren für Modelle G und H	207
14.3	Simulierte AuI-Spektren für Modelle I und J	209
16.1	Schematische Darstellung des Wechselwirkungsszenarios der streifenden Streuung von C ₆₀ an Oberflächen	218
17.1	Polare Winkelverteilungen für Streuung von C ₆₀ ⁺ an Al(100) .	222
17.2	Auslaufende als Funktion der einlaufenden Senkrechtenergie für Streuung von C ₆₀ ⁺ an Al(100)	223
17.3	Momentaufnahmen simulierter Deformationen am Abstand der dichtesten Annäherung für C ₆₀ vor Al(100)	225
17.4	Vergleich von gemessenen und simulierten polarer Winkelver- teilungen für Streuung von C ₆₀ an Al(100)	226
17.5	Vergleich experimenteller und simulierter Senkrechtenergie- verluste für Streuung von C ₆₀ ⁺ an Al(100)	227
17.6	Planare Potentiale für Wechselwirkung von C-Atom mit Al(100)	228
17.7	Typisches Fragmentspektrum für Streuung von C ₆₀ ⁺ an Al(100)	230
17.8	C ₆₀ ⁺ -, C ₅₈ ⁺ - und C ₅₆ ⁺ -Fragmentanteile für Streuung von C ₆₀ ⁺ an Al(100) als Funktion des Senkrechtenergieverlusts	231
17.9	C _x ⁺ -Fragmentanteile im Bereich $60 \geq x \geq 52$ für Streuung von C ₆₀ ⁺ an Al(100) als Funktion des Senkrechtenergieverlusts	232
17.10	Simulierte Fragmentanteile als Funktion der internen Energie	235
17.11	Ladungsanteile für Streuung von C ₆₀ ⁺ an Al(100)	236
17.12	Interne Anregung an Al(100) gestreuter C ₆₀ -Moleküle als Funk- tion des Senkrechtenergieverlusts	238
17.13	Simulationen der internen Anregung eines an Al(100) gestreu- ten C ₆₀ -Moleküls als Funktion des Senkrechtenergieverlusts .	239
17.14	Polare Winkelverteilungen für Streuung von C ₆₀ ⁺ und C ₆₀ ²⁺ an Al(100)	241
17.15	Auslaufende Senkrechtenergie als Funktion der einlaufenden Senkrechtenergie für Streuung von C ₆₀ ⁺ und C ₆₀ ²⁺ an Al(100) .	243
17.16	Differenz der Senkrechtenergiegewinne für Streuung von C ₆₀ ²⁺ und C ₆₀ ⁺ an Al(100)	244
17.17	Potentialbarrieren und Bildladungspotentiale für C ₆₀ -Mole- küle als Funktion des Abstands zu Al(100)	246

18.1	Auslaufende als Funktion der einlaufenden Senkrechtere- nergie für Streuung von C_{60}^+ an Be(0001)	248
18.2	Ladungsanteile für Streuung von C_{60}^+ an Al(100) und Be(0001)	249
18.3	Konturdarstellungen der klassischen Potentialbarriere für ein aktives Elektron zwischen C_{60} -Molekölion und Metalloberfläche	251
18.4	Polare Winkelverteilungen für Streuung von C_{60}^+ und C_{60}^{2+} an Be(0001)	254
18.5	Auslaufende Senkrechtere- nergie als Funktion der einlaufenden Senkrechtere- nergie für Streuung von C_{60}^+ und C_{60}^{2+} an Be(0001)	254
18.6	Summe der quadratischen Abweichungen der Daten für die Streuung von C_{60}^{2+} und C_{60}^+ an Be(0001) als Funktion der Dif- ferenz der Senkrechtere- nergiegewinne für einlaufendes C_{60}^{2+} und C_{60}^+	255
19.1	Vergleich der auslaufenden als Funktion der einlaufenden Senk- rechtere- nergie für Streuung von C_{60}^+ an Al(100), Be(0001), LiF(100) und KCl(100)	258
19.2	Vergleich gemessener Senkrechtere- nergieverluste für Streuung von C_{60}^+ an LiF(100) und KCl(100) mit Simulationen	259
19.3	C_{60}^+ -, C_{58}^+ - und C_{56}^+ -Fragmentanteile für Streuung von C_{60}^+ an LiF(100) als Funktion der Senkrechtere- nergie	261
19.4	C_{60}^+ -, C_{58}^+ - und C_{56}^+ -Fragmentanteile für Streuung von C_{60}^+ an LiF(100) als Funktion der Strahlenergie	262
19.5	Interne Anregung an LiF(100) gestreuter C_{60} -Moleküle als Funktion des Senkrechtere- nergieverlusts für verschiedene Strahl- energien und azimutale Einfallswinkel	263
19.6	Simulationen der internen Anregung von an LiF(100) gestreu- ten C_{60}^+ -Molekölionen als Funktion des Senkrechtere- nergieverlusts	264
19.7	Nicht auf Senkrechtere- nergieüberträge oder interne Anregun- gen einlaufender Cluster zurückführbare interne („dynamische“) Anregung als Funktion der Strahlenergie für Streuung von C_{60}^+ an LiF(100)	266
19.8	Ladungsanteile für Streuung von C_{60}^+ an LiF(100)	268

Tabellenverzeichnis

3.1	Ausheiltemperaturen zur Targetpräparation	32
3.2	Elektronische Struktur der verwendeten Metalloberflächen . .	40
3.3	Projizierte Bandstrukturen und Oberflächenzustände von Cu(111) und Be(0001)	41
3.4	Magnetische Eigenschaften von Ni(110) und Fe(110)	45
3.5	Debye-Temperaturen	52
5.1	Energieniveaus der Oberflächen	69
5.2	Energieniveaus der Edelgase	69
5.3	Beispiele für Abstände des Ladungstransfers im COB-Modell	72
12.1	Eigenschaften der Zustände der Terme der He I $2\ell 2\ell'$ -Konfi- gurationen des freien Atoms	180
17.1	Parameter der Simulationen verzögerter Zerfälle von Fullerenen	234
18.1	Parameter des Ladungstransfers für C ₆₀ -Be(0001) im COB- Modell	253

Abkürzungen

Abkürzung	Erklärung
1D, 3D	eindimensional, dreidimensional
AC	Auger capture (Auger-Einfang)
AD	Auger deexcitation (Auger-Abregung)
AES	Auger electron spectroscopy (Auger-Elektronen-Spektroskopie)
AFM	atomic force microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
AI	Auger-Ionisation
AN	Auger-Neutralisation
AuI	Autoionisation
a.u.	atomic units (atomare Einheiten)
BE	Bildebene (Referenzabstand der klassischen Bildladungswechselwirkung)
COB	klassisches Barrierenmodell (classical over barrier model)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EZR	Elektron-Zyklotron-Resonanz
FWHM	full width at half maximum (volle Halbwertsbreite)
LCAO	linear combination of atomic orbitals (Linearkombination atomarer Wellenfunktionen)
LEED	low energy electron diffraction (Beugung niederenergetischer Elektronen)
LEIS	low energy ion scattering (Streuung niederenergetischer Ionen)
MECS	multiple electron capture spectroscopy (Multi-Elektroneneinfang-Spektroskopie)
MCP	Microchannel-Plate (ortsauflösender Teilchendetektor)
OCB	Wechselwirkungspotential von O'Connor und Biersack
RB	Regenbogen (Maximum eines differentiellen Wirkungsquerschnittes)
RI	resonante Ionisation
rms	root mean square (Wurzel aus dem Mittelwert einer quadrierten Größe)
RN	resonante Neutralisation
RT	resonant transition (resonanter Elektronentransfer)
SIMS	secondary ion mass spectroscopy (Sekundärionenmassenspektroskopie)
STM	scanning tunneling microscopy (Rastertunnelmikroskopie)
UHV	Ultrahochvakuum
ZBL	Wechselwirkungspotential von Ziegler, Biersack und Littmark

Atomare Einheiten

In dieser Arbeit werden, falls nicht anders angegeben, atomare Einheiten (atomic units, a.u.) verwendet. Diese sind durch $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1$ (reduziertes Plancksches Wirkungsquantum), $m_e = 1$ (Masse des Elektrons) und $4\pi\epsilon_0 = 1$ (ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante) definiert. Einige nützliche Umrechnungsfaktoren sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Größe	Umrechnungsfaktor
Länge (Bohrscher Radius)	1 a.u. = $0,52918 \times 10^{-10}$ m
Geschwindigkeit (1. Bohrsche Geschwindigkeit)	1 a.u. = $2,1877 \times 10^6$ m/s
Masse (Masse des Elektrons)	1 a.u. = $9,1094 \times 10^{-31}$ kg
Ladung (Elementarladung)	1 a.u. = $1,6022 \times 10^{-19}$ C
Energie (Hartree-Energie)	1 a.u. = 27,211 eV
Zeit	1 a.u. = $2,4189 \times 10^{-17}$ s
elektrische Feldstärke	1 a.u. = $5,1422 \times 10^6$ kV/cm

Teil I

Einführung und Grundlagen

Kapitel 1

Einleitung

Die meisten technisch hergestellten Chemikalien werden durch Reaktionen an Festkörperoberflächen (heterogene Katalyse) erzeugt [1, 2]. Für die Entwicklung eines mikroskopischen Verständnisses von chemischen Reaktionen an Oberflächen sind definierte Studien zur Wechselwirkung von Atomen, Molekülen und deren Ionen mit Festkörperoberflächen von großer Bedeutung. Fortschritte in diesem Bereich haben direkte Konsequenzen für eine Vielzahl von Anwendungen. Beispiele sind: oberflächenanalytische Methoden wie SIMS (secondary ion mass spectroscopy, Sekundärionenmassenspektroskopie), LEIS (low energy ion scattering, Streuung niederenergetischer Ionen), STM (scanning tunneling microscopy, Rastertunnelmikroskopie), Oberflächenmodifikationen durch Teilchenbeschuss (Sputtern, Nanostrukturierung), Plasma-Wand-Wechselwirkungen in Kernfusionsreaktoren, Teilchendetektoren, etc. In vielen Fällen ist die relevante Wechselwirkung an der Grenzfläche zwischen Oberfläche und Vakuum lokalisiert. Bei der Identifizierung und Untersuchung der zugrundeliegenden Elementarprozesse wurden in den letzten Jahrzehnten erhebliche Fortschritte erzielt [1–23]. Die quantitative mikroskopische Beschreibung selbst einfacher Systeme durch ab-initio Methoden ist jedoch noch immer ein komplexes Problem. Einen vielversprechender Ansatz für die Entwicklung theoretischer Konzepte stellt das Studium von Modellsystemen dar. Deren Eigenschaften sind von wenigen Elementarprozessen bestimmt, sodass diese nahezu isoliert untersucht werden können.

Im Zentrum dieser Arbeit stehen die Präparation und die detaillierte experimentelle Charakterisierung wohldefinierter Systeme der Atom/Molekül-Oberflächen-Wechselwirkung für aussagekräftige Tests theoretischer Beschreibungen. Der Schwerpunkt liegt auf Ladungstransferprozessen an Metalloberflächen. Dabei handelt es sich um quantenmechanische Übergänge, in denen ein Elektron zwischen Projektil und Oberfläche ausgetauscht wird. Diese werden im Rahmen von Streuexperimenten im Bereich überthermischer Energien für Systeme untersucht, die mit anderen Methoden wie z. B.

fs-Laserpulsen (Pump-Probe-Experimente) [4, 14, 20] oder der „core hole clock“ Technik [15, 23, 24] nicht oder nur auf Adsorptionsabstände begrenzt zugänglich sind. Die in dieser Arbeit auftretenden Zeitskalen für Ladungstransferprozesse betragen einige 10 fs bis herunter zu einigen 10 as. Die kürzesten Zeitskalen unterschreiten jene von Pump-Probe-Experimenten an Oberflächen um mehr als eine Größenordnung. Sie treten in harten Stößen mit Targetatomen auf, wobei die „Attosekunden-Zeitskala“ durch die Bewegung des Atomrumpfes vorgegeben ist.

1.1 Ladungstransferprozesse

Ladungstransferprozesse zwischen Atomen/Molekülen und Festkörperoberflächen werden in zwei Kategorien eingeteilt: Ein-Elektronenprozesse (resonantes Tunneln) und Zwei(Mehr)-Elektronenprozesse (Auger-Prozesse) [3, 5, 7, 10, 11, 18, 25]. Auftreten sowie Richtung des Elektronentransfers werden durch die relative energetische Lage von besetzten und unbesetzten Zuständen des Projektils und der Oberfläche bestimmt. Der resonante Ladungstransfer ist generell effizienter als der Ladungstransfer durch Auger-Prozesse. Letztere lassen sich deshalb nur für Systeme untersuchen, bei denen resonante Übergänge unterdrückt sind. Dies ist z. B. für leichte einfachgeladene Edelgasionen vor Metalloberflächen mit hinreichend hoher Austrittsarbeit der Fall, da der besetzte Teil des Leitungsbands nicht mit Zuständen des Edelgasatoms überlappt. Zur experimentellen Untersuchung von Ladungstransferprozessen stehen Methoden zur Verfügung, deren grundlegende Konzepte kurz vorgestellt werden. Für Details wird auf spätere Abschnitte der Dissertation verwiesen. Wesentliche Charakteristika der experimentellen Methoden sind die Atom/Molekül-Festkörper Kombinationen, der untersuchte Abstandsbereich, die zugängliche Zeitskala und die Möglichkeit, kinematisch induzierte Prozesse aufgrund der Bewegung des Projektils zu studieren.

1.1.1 Experimentelle Methoden

Bei Pump-Probe-Experimenten mit fs-Laserpulsen [4, 14, 20] wird ein an der Oberfläche adsorbiertes Atom oder Molekül mit einem ersten Laserpuls angeregt und mit einem zweiten zeitversetzten Laserpuls getestet. Bei der „core hole clock“ Spektroskopie [15, 23, 24] wird zunächst ein Rumpfelektron angeregt, wobei die Energieverteilung des emittierten Elektrons bei einem anschließenden inner-atomaren Auger-Übergang (chemische Verschiebung) zur Ableitung der Wahrscheinlichkeit verwendet wird, dass das angeregte Elektron noch am Adsorbat lokalisiert ist. Dadurch lassen sich charakteristische Zeitkonstanten für Elektronentransferprozesse ableiten. Beide Messmethoden besitzen neben vielen Vorteilen, z. B. bei der Untersuchung von dynamischen Prozessen für komplexe Systeme an Oberflächen (adsorbierte

Filme, etc.), auch Einschränkungen: Es muss möglich sein, die Anregung des Systems zu einem wohldefinierten Zeitpunkt mit einem Laserpuls zu erzeugen und den Zerfall des Systems mit einem Laserpuls zu überwachen. Der untersuchte Prozess muss auf einer zwischen Pump und Probe geeigneten Zeitskala stattfinden. Ferner sind die Methoden auf den Adsorptionsabstand sowie die laterale Adsorptionsposition beschränkt. Für viele der oben genannten Anwendungen werden Informationen über Ladungstransferraten für einen größeren Abstandsbereich, weitere laterale Positionen sowie kinematisch induzierte Prozesse aufgrund der Relativbewegung eines Projektils zur Festkörperoberfläche benötigt.

Komplementäre Informationen können in Streuexperimenten [3, 5, 11] gewonnen werden, die aber ebenso nicht universell anwendbar sind. Die dabei verwendeten Konzepte weisen zum Teil direkte Analogien zu Pump-Probe-Experimenten auf. Zunächst wird ein einlaufender Strahl präpariert (Pump). Im Anschluss werden die Projektile an der Oberfläche gestreut, wobei die Zeitskala des Streuprozesses durch die Geschwindigkeit und die Trajektorie der Projektile vorgegeben wird und gezielt modifiziert werden kann (Verzögerung zwischen Pump und Probe). Dann werden die auslaufenden Projektile analysiert (Probe). Raten von Ladungstransferprozessen lassen sich dabei nur bei ähnlicher Größenordnung der charakteristischen Zeitskalen des Streuprozesses und des Ladungstransfermechanismus ableiten. In diesem Fall trägt der Ladungszustand der auslaufenden Projektile direkte Informationen über die Ladungstransferrate¹, bzw. präziser formuliert, über ein Wegintegral der Ladungstransferrate entlang der Trajektorie. Ladungstransferraten an Oberflächen fallen mit dem Abstand auf einer charakteristischen Länge von etwa einem Bohrschen Radius a_0 in guter Näherung exponentiell ab. Für atomare Projektile variiert das Wechselwirkungspotential zwischen Projektil und Oberfläche im Bereich unterhalb von etwa 10 eV auf dieser Längenskala. In Streuexperimenten für verschiedene Energien in diesem Bereich kann daher der Abstand der dichtesten Annäherung an die Oberfläche gezielt verschoben und somit der Ladungstransfer entlang verschiedener Wege akkumuliert werden. Im Rahmen dieser „*tomographischen Methode*“ kann bei Kenntnis des Wechselwirkungspotentials die Ladungstransferrate inklusive ihrer Abstandsabhängigkeit bestimmt werden.

Die Umladung eines Projektils geht mit einer Veränderung seiner potentiellen Energie vor der Oberfläche einher. Eine Methode zur Untersuchung von Ladungstransferraten bietet daher das Studium der Energiebilanz des Streuprozesses. Diese setzt die Kenntnis der Differenz der Wechselwirkungspotentiale der beiden relevanten Ladungszustände des Projektils voraus. Diese entspricht der Energieverschiebung des beim Elektroneneinfang (-verlust) (de)populierten Niveaus (Niveauverschiebung), welche im Bereich

¹Andernfalls können nur obere oder untere Schranken für die Ladungstransferrate abgeleitet werden.

großer Abstände von mehr als etwa 4 Å zur Oberfläche durch klassische Bildladungspotentiale bestimmt und daher sehr genau bekannt ist. Die Niveauverschiebung am Abstand der Umladung beträgt typischerweise einige 0,1 eV bis einige eV. Sie kann im Fall von niederenergetischen Projektilen mit Energien der Senkrechtbewegung zur Oberfläche von bis zu einigen 10 eV aus der Energie gestreuter Projektilen abgeleitet werden. In bestimmten Fällen wie z. B. Auger-Übergängen ergeben sich Verschiebungen von Strukturen in der Energieverteilung der emittierten Elektronen. Ebenso wie Pump-Probe-Experimente besitzen auch Streumethoden wesentliche Einschränkungen bezüglich der zugänglichen Systeme, Abstandsbereiche und Zeitkonstanten.

1.1.2 Resonanter Ladungstransfer

Die theoretische Beschreibung resonanter Prozesse für atomare Projektilen im Grundzustand vor einfachen Metalloberflächen (Jellium-Metalle) ist relativ weit entwickelt und gelingt ohne freie Parameter [3, 4, 10, 11, 18]. Aktuelle theoretische Untersuchungen und Experimente zum resonanten Ladungstransfer konzentrieren daher auf komplexere Konfigurationen. Zum einen steht dabei der Einfluss der realistischen Bandstruktur der Oberfläche, z. B. von projizierten Bandlücken, auf den resonanten Ladungstransfer im Mittelpunkt [3, 4, 14]. Zum anderen werden Moleküle, Cluster oder Nanoinseln sowie hoch-angeregte Projektilen mit einer hohen Dichte atomarer Niveaus in komplexen Stark-artigen Mannigfaltigkeiten wie sog. „hohle Atome“ mit leeren inneren Schalen oder Rydberg-Atome verwendet [6, 13, 20, 26–30]. Bei der Wechselwirkung von Molekülen oder Clustern mit Oberflächen ergeben sich enge Parallelen zur Theorie des STM [8, 17, 19]. Einige solcher Systeme wurden im Rahmen dieser Arbeit studiert.

In dieser Arbeit werden Untersuchungen zu den Wechselwirkungsprozessen bei der Streuung von C₆₀-Molekülen an Al(100)-, Be(0001)- und LiF(100)-Oberflächen vorgestellt. Aufgrund der symmetrischen Form, Stabilität, gut bekannten elektronischen und phononischen Struktur sowie der einfachen Produktion eines C₆₀-Molekülenstrahls, stellt das C₆₀-Molekül einen vielversprechenden Kandidaten zum Studium der Molekül-Oberflächenwechselwirkung mit Modellcharakter dar. Eine weitere Motivation bildet das breite Spektrum potentieller Anwendungen von Fullerenen in elektronischen Bauelementen, neuartigen Materialien, als Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskopspitzen oder Primärteilchen in der SIMS [31–38]. Zunächst werden grundlegende Eigenschaften des Streuprozesses wie Energieverluste und interne Anregungen der Projektilen studiert. Bei Untersuchungen zum Elektroneneinfang von C₆₀-Molekülen vor Al(100)- und Be(0001)-Oberflächen mittels der Energiebilanzmethode wurden erstmalig charakteristische Abstände des Elektroneneinfangs für ein positiv geladenes Fulleren vor einer Metalloberfläche gemessen. Die Be(0001)-Oberfläche besitzt eine deutlich ausgeprägtere projizierte Bandlücke als die in bisherigen

Studien zur Einfluss einer projizierten Bandlücke auf den resonanten Ladungstransfer für Alkaliatome verwendeten (Halb-)Edelmetalloberflächen. In Zwei-Photon-Photoemissions-Experimenten mit fs-Laserpulsen sowie Ionenstreuexperimenten für Alkaliatome an Metalloberflächen mit projizierter Bandlücke (insbesondere Cu(111)) wurde die Unterdrückung des resonanten Ladungstransfers aufgrund der projizierten Bandlücke eindrucksvoll demonstriert [4, 39–50]. Diese ist nicht nur auf die Reduktion des Phasenraums, sondern insbesondere auch auf die Form der Potentialbarriere zwischen Atom und Festkörper, die dem Ladungstransfer für Zustände mit hohem Senkrechtempuls in starkes Gewicht verleiht, zurückzuführen. Da die Barriere für ein ausgedehntes Objekt vor der Oberfläche deutlich flacher verläuft, ist es fraglich, wie stark der Effekt der projizierten Bandlücke ausgeprägt ist. Dies wird im Rahmen der Untersuchungen dieser Arbeit geklärt.

In einem weiteren Projekt wird die Formierung von doppelt-angeregten He-Atomen bei der Streuung von He^{2+} -Ionen an ferromagnetischen Oberflächen anhand von Autoionisationsspektren studiert. Zwar stellt He^{**} das einfachste „hohle Atom“ mit korrelierten Elektronen dar, es existiert dennoch bislang keine quantitative theoretische Beschreibung dessen Formierung und Wechselwirkung an Oberflächen ohne empirisch angepasste Parameter [3, 13, 51–55]. Die Analyse dieses Systems war durch aktuelle Experimente einer niederländischen Arbeitsgruppe motiviert, die Spin-Blockierungseffekte bei der Formierung von doppelt-angeregten He-Atomen bei der Streuung von He^{2+} an ferromagnetischen Oberflächen zur Ableitung der Spin-Polarisation und von Spin-Korrelationslängen der Oberflächen verwenden [56–59]. In dieser Dissertation werden die Eignung der Methode zum Studium des Ferromagnetismus analysiert und aussagekräftige Daten für die theoretische Modellierung dieses interessanten Systems bereitgestellt.

1.1.3 Auger-Prozesse

Neben dem resonanten Elektronentransfer stellen Auger-Prozesse den zweiten fundamentalen Ladungstransfermechanismus für Atome/Moleküle vor Metalloberflächen dar. Die wichtigste Rolle spielt dabei der Auger-Einfang, ein inelastischer Tunnelprozess, bei dem ein Elektron vom Metall zum Projektil transferiert wird und die Energieerhaltung durch Anregung eines Elektrons oder einer Oberflächenanregung (Plasmon) gewährleistet wird. Wird das Projektil dabei neutralisiert, spricht man von „Auger-Neutralisation“. Aufgrund der Lage der Energieniveaus hat sich die Neutralisation von He^+ vor Metalloberflächen mit Austrittsarbeiten von mehr als 4 eV (insbesondere Al) als Modellsystem zum Studium der Auger-Neutralisation etabliert [3, 5, 7, 11, 18, 25, 60–75].

Bezüglich der Raten der Auger-Neutralisation ergab sich über viele Jahre hinweg ein widersprüchliches Bild. Experimentell wurden Neutralisationsraten für die Streuung von He^+ -Ionen mit Energien der Bewegung senk-

recht zur Oberfläche von einigen eV indirekt durch Bestimmung der Niveaushiftung des He-Grundzustands anhand von Hochenergiekanten von Auger-Elektronenspektren oder durch Messung der Energiebilanz bei der Umladung bestimmt [7, 25, 67, 68, 70]. Dabei wurde von der Gültigkeit der klassischen Bildladungswechselwirkung am Abstand der Neutralisation ausgegangen. Die experimentell abgeleiteten Raten lagen um mehrere Größenordnungen über den theoretischen Neutralisationsraten [18, 76–84]. Während die experimentellen Methoden eine Neutralisation etwa $3,5 \text{ \AA}$ vor der Oberfläche favorisierten, betrug der theoretisch vorhergesagte Abstand nur etwa $1,5 \text{ \AA}$. Allerdings waren Ladungsanteile für die Streuung von He^+ -Ionen mit keV Energien an Oberflächen [5, 11, 60, 69] in besserer Übereinstimmung mit den theoretischen Rechnungen, wobei diese zu wesentlichen Teilen durch den Wert der Neutralisationsrate in einem Abstandsbereich von weniger als $1,5 \text{ \AA}$ bestimmt sind und somit nur im Rahmen einer Extrapolation mit den experimentell bestimmten Neutralisationsraten für die Streuung mit niedrigeren Energien verglichen werden können. Zur Auflösung dieser Diskrepanz wurde auf Basis von theoretischen Rechnungen und Analysen von Elektronenspektren vorgeschlagen, dass die Niveaushiftung im relevanten Abstandsbereich gegenüber der Vorhersage der klassischen Bildladungswechselwirkung modifiziert sei [71, 82, 85]. Dennoch stand der eindeutige experimentelle Nachweis noch aus.

Dieser erfolgte in Arbeiten des Autors [86] und einer französisch/spanischen Gruppe [87] durch den Nachweis von kleinen aber definierten Anteilen von den Streuprozess mit der Oberfläche überlebenden Ionen für die Streuung von He^+ an Metalloberflächen mit Energien der Senkrechtbewegung im eV-Bereich. Im Rahmen der experimentell indirekt mittels der Niveaushiftung abgeleiteten Raten wären diese Anteile um etwa 100 Größenordnungen kleiner als die Auflösung der Experimente. Diese Arbeiten eröffneten den Weg für eine tomographische Bestimmung von Auger-Neutralisationsraten inklusive ihrer Abstandsabhängigkeit. Praktisch zeitgleich erfolgte der Nachweis einer gegenüber der klassischen Bildladungswechselwirkung reduzierten Niveaushiftung im für die Auger-Neutralisation relevanten Abstandsbereich anhand einer Studie von Elektronenspektren [66]. Kurze Zeit später wurde dies durch direkte Messung der Energiebilanz beim Umladungsprozess in einem Streuexperiment durch den Autor bestätigt, wobei die Möglichkeit einer tomographischen Abtastung der He-Grundzustands-Niveaushiftung inklusive ihrer Abstandsabhängigkeit demonstriert wurde [88].

Auf Basis dieser neuen experimentellen Methoden zur tomographischen Bestimmung von Auger-Neutralisationsraten und Niveaushiftungen wurden in den letzten Jahren zahlreiche Arbeiten publiziert, z. B. [18, 89–101], wobei die Darstellung der Beiträge des Autors einen wesentlichen Teil dieser Dissertation bildet. Aufgrund des Modellcharakters wird zunächst die Wechselwirkung von He mit den drei Al-Oberflächen Al(111), Al(100) und

Al(110) untersucht, dann aber auch auf Oberflächen und Edelgase komplexerer elektronischer Struktur eingegangen. Neben der Auger-Neutralisation wird der Prozess der kinematisch induzierten Auger-Ionisation studiert. Obwohl diese schon vor etwa 20 Jahren vorgeschlagen wurde [102], erfolgt der erste quantitative Vergleich von Messdaten mit einer ab-initio Theorie der Auger-Ionisation im Rahmen dieser Arbeit.

1.2 Streifende Streuung

Die Untersuchungen basieren auf der Streuung von Atomen, Molekülen und deren Ionen mit Energien von einigen keV bis zu einigen 10 keV an Festkörperoberflächen unter streifendem Einfall [3] entlang hoch-indizierter Richtungen. Der Streuprozess erfolgt in einer Vielzahl von Kleinwinkelstößen im Regime der planaren Oberflächengitterführung (Channeling) und zeichnet sich durch definierte Trajektorien und eine weitgehende Entkopplung der Bewegung parallel und senkrecht zur Oberfläche aus [103]. Die Bewegung senkrecht zur Oberfläche erfolgt mit Energien von einem eV bis zu einigen 10 eV. Die Geometrie der streifenden Streuung besitzt eine Reihe von attraktiven Eigenschaften:

- **Hohe Oberflächensensitivität.** Da die Projektile nicht in den Festkörper eindringen, ergibt sich eine ausschließliche Sensitivität auf Prozesse im Bereich der Grenzfläche zwischen Festkörper und Vakuum. Die Ergebnisse werden nicht durch Informationen aus dem Volumen des Festkörpers überlagert.
- **Reduktion der Parameter.** Aufgrund der effektiven Mittlung der relevanten Größen entlang der Trajektorie parallel zur Oberfläche ergibt sich eine Reduktion der den Streuprozess definierenden Parameter, und der der Energieübertrag auf Targetatome ist vernachlässigbar klein [104].
- **Effiziente Detektion und niedrige Energie.** Die Projektile werden in einen engen Raumwinkelbereich gestreut, der mit einem Mikrokanalplattendetektor vollständig erfasst werden kann. Trotz der niedrigen Energie der Wechselwirkung mit der Oberfläche (Senkrechtbewegung), die die Basis für die Anwendbarkeit tomographischer Methoden zur Bestimmung von abstandsabhängigen Ladungstransferraten und Niveauverschiebungen bildet, werden auslaufende neutrale Projektile ohne die Notwendigkeit einer (ineffizienten) Ionisation mit hoher Effizienz detektiert.

1.3 Gliederung der Arbeit

Die Dissertation ist wie folgt gegliedert. Im **Teil I** wird zunächst der experimentelle Aufbau vorgestellt. Im Anschluss werden die für das Verständnis der untersuchten Systeme und deren Einordnung in das physikalische Umfeld notwendigen Grundlagen gelegt. Hierzu gehört die Diskussion der Eigenschaften der verwendeten Oberflächen und der fundamentalen Prozesse der Atom/Molekül-Oberflächen-Wechselwirkung. An diesen einführenden Komplex schließen sich drei Teile an, in denen die Experimente, deren Auswertung und die Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt werden. Diese sind inhaltlich abgegrenzt und aus Gründen der Übersichtlichkeit weitgehend unabhängig gestaltet. Sie bauen nur insofern aufeinander auf, dass Wiederholungen durch Querverweise vermieden werden. Die Hauptteile II–IV besitzen jeweils eine eigene Einführung. Deshalb werden die untersuchten Systeme an dieser Stelle nur kurz diskutiert.

Im **Teil II** der Arbeit werden Untersuchungen zur Wechselwirkung von Edelgasatomen und -ionen mit Metalloberflächen vorgestellt. Im Fokus stehen dabei die Analyse von abstandsabhängigen Ladungstransferraten für den Prozess der Auger-Neutralisation und der kinematisch induzierten Auger-Ionisation sowie der Verschiebung der Grundzustandsniveaus mittels tomographischer Methoden.

Der **Teil III** der Arbeit widmet sich Untersuchungen zur Formierung, Wechselwirkung und Autoionisation von doppelt-angeregten He-Atomen in He I $2\ell 2\ell'$ -Konfigurationen bei der streifenden Streuung von He^{2+} -Ionen an sauberen und mit Adsorbaten belegten ferromagnetischen Ni(110)- und Fe(110)-Oberflächen. Im Rahmen dieses Teils der Arbeit wird geprüft, ob die von Unipan *et al.* [56–59] interpretierten Signale in Autoionisations-Elektronenspektren zum Studium von ferromagnetischen Eigenschaften der Oberflächen geeignet sind.

Im **Teil IV** der Arbeit werden Studien zur Wechselwirkung von C_{60} -Molekülonen mit Al(100)-, Be(0001)- und LiF(100)-Oberflächen vorgestellt. Im Zentrum stehen Untersuchungen zum Einfluss der Oberfläche auf die elastischen Eigenschaften des Fullerenes, die interne Anregung der Moleküle im Streuprozess und der Einfluss der projizierten Bandlücke der Be(0001)-Oberfläche auf Abstände des Elektroneneinfangs für positiv geladene Fullerene.

Die drei Hauptteile II–IV bilden inhaltlich klar abgegrenzte Themenkomplexe. Die wesentlichen Ergebnisse werden jeweils an ihrem Ende zusammengefasst und diskutiert. Den Abschluss der Arbeit bilden die Zusammenfassung und ein Ausblick. Hier wird nur ein Teil der während der Bearbeitung dieser Dissertation untersuchten Systeme vorgestellt. Eine größere Anzahl von Ergebnissen sind bereits in internationalen Fachzeitschriften publiziert (siehe Veröffentlichungen Nr. 6, 8, 9, 11, 14, 16, 18–20, 22–24, 26, 29, 30, 33, 34 der Publikationsliste des Autors auf Seite 319). Die Arbeiten Nr. 1–5,

7, 10, 12, 13, 15, 17, 21, 25, 27, 28, 31, 32 der Publikationsliste werden in dieser Dissertation nicht diskutiert.

Falls nicht anders angegeben werden atomare Einheiten (atomic units, a.u.) verwendet. Die Definition dieses Einheitensystems und einige Umrechnungsfaktoren sind auf Seite XXI zusammengestellt.

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl „Physik der Grenzflächen und dünnen Schichten“ am Institut für Physik der Humboldt-Universität zu Berlin unter Leitung von Prof. Dr. Helmut Winter realisiert. Die Vorhaben wurden im Rahmen des Projekts Wi 1336 durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft gefördert.

Kapitel 2

Experiment

In diesem Kapitel wird das Experiment am „Elektron-Zyklotron-Resonanz (EZR)-Ionenbeschleuniger“ der Arbeitsgruppe „Physik der Grenzflächen und dünnen Schichten“ der Humboldt-Universität zu Berlin vorgestellt. Im Zentrum stehen dabei die in dieser Arbeit verwendeten Komponenten und deren Eigenschaften. Für eine genauere Beschreibung älterer Komponenten des experimentellen Aufbaus wird auf die Dissertationen von Christian Auth [105] und Thomas Hecht [106] sowie auf die Diplomarbeiten von Andreas Schüller [107] und des Autors [108] verwiesen.

In Abbildung 2.1 sind Photos der Apparatur gezeigt, in denen wesentliche Komponenten des Aufbaus bezeichnet sind. Im rechten Bild ist der Ionenbeschleuniger, bestehend aus Ionenquellen, Beschleunigungsstrecken und einem 90° Ablenkmagneten, zu sehen. Die Ultrahochvakuum(UHV)-Streu-kammer ist im linken Bild gezeigt. Vor der UHV-Kammer können Projektile in einem Gastarget mit Ablenkplattenpaar neutralisiert werden. Die UHV-Kammer ist durch zwei differentielle Pumpstufen mit Blendensystemen vom Beschleuniger getrennt. Sie besteht aus einem Targetbereich, in dem sich das Target auf einem Manipulator befindet, einem Elektronenspektrometer, Ablenkplatten zur Analyse gestreuter Projektile sowie einem Channeltron- und einem ortsauflösenden Microchannel-Plate-Detektor zum Teilchennachweis.

Im Folgenden werden die Komponenten des Experiments im Detail vorgestellt. Zunächst wird auf den Aufbau des Ionenbeschleunigers mit den zugehörigen Ionenquellen eingegangen. Anschließend folgt eine Beschreibung der Ultrahochvakuum-Streukammer, der Oberflächenanalytik und der verwendeten Teilchendetektoren.

2.1 Ionenbeschleuniger

Der Ionenbeschleuniger besteht aus einer Ionenquelle und einer Beschleunigungsanlage mit einem Magneten zur Massenseparation. In den folgenden Abschnitten wird auf diese Komponenten eingegangen.

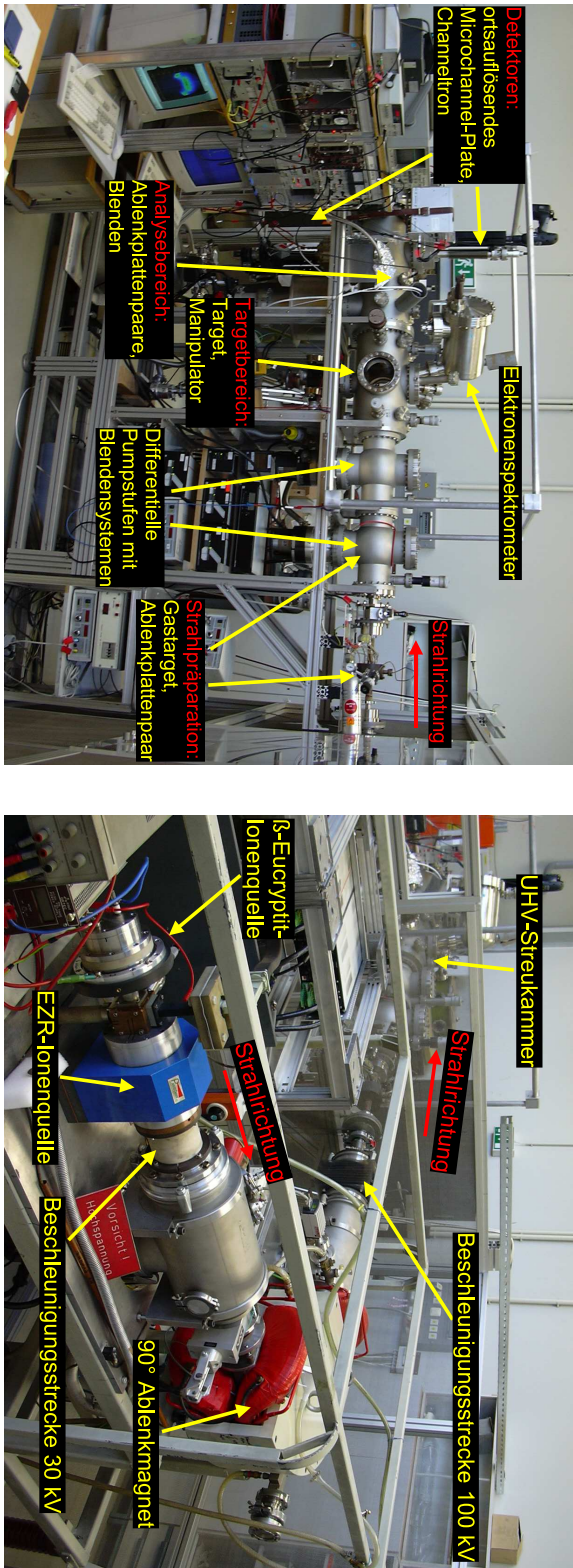


Abbildung 2.1: Photos des Experiments „Elektronen-Zyklotron-Resonanz(EZR)-Ionenbeschleuniger“. Der Ionenstrahl läuft von rechts nach links. Rechtes Bild: Ionenbeschleuniger bestehend aus β -Eucryptit- und EZR-Ionenquelle, Beschleunigungsstrecken und 90°-Ablenkmagneten. Linkes Bild: Gastarget mit Ablenkplattenpaar und Ultrahochvakuum(UHV)-Streukammer mit differentiellen Pumpstufen, Targetbereich mit Targetmanipulator und Elektronenspektrometer, Analysebereich mit Ablenkplattenpaaren, Blenden und Teilchendetektoren.

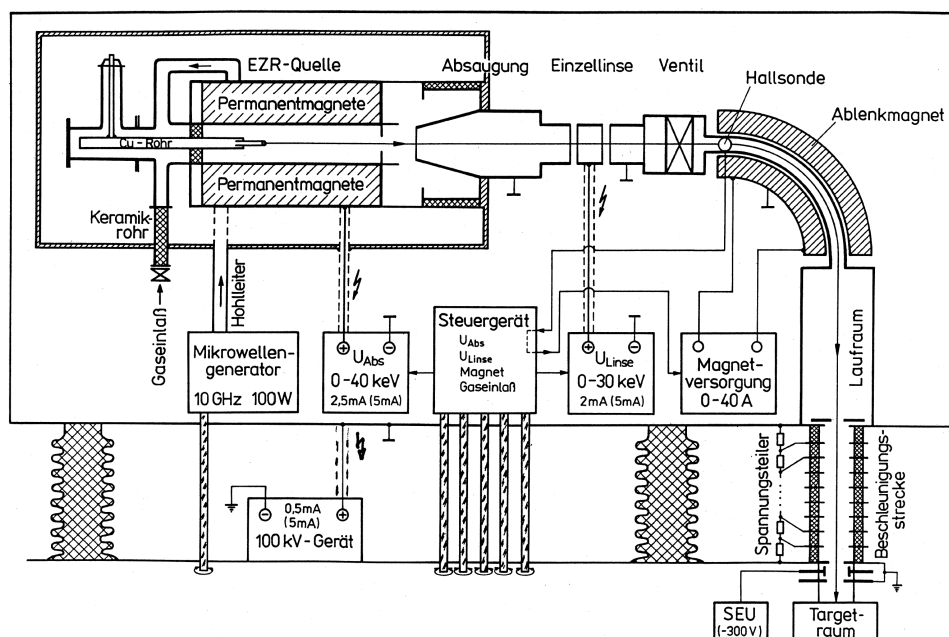


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau des EZR-Ionenbeschleunigers (Abkürzung SEU: Sekundärelektronenunterdrückung) [109].

2.1.1 Aufbau des Ionenbeschleunigers

Der Aufbau des Ionenbeschleunigers ist in der Abbildung 2.2 dargestellt. X^{q+} Ionen der Masse m und Ladung $q+$ werden aus dem Quellenbereich mit einer Absaugspannung von $|U_{\text{Abs}}| \leq 30 \text{ kV}$ extrahiert und anschließend in einer Einzellinse, die sich typischerweise auf halbem Absaugpotential befindet, fokussiert. In einem 90° -Ablenkmagneten erfolgt eine Separation nach q/m . Im Anschluss durchlaufen die Ionen eine weitere Beschleunigungsstrecke mit einer Beschleunigungsspannung von bis zu 100 kV. Der gesamte vorhergehende Teil des Beschleunigers kann dabei auf ein Potential von bis zu 100 kV gelegt (Nachbeschleunigungs-Modus) oder auch zur Abbremsung (effiziente Erzeugung langsamer Ionen) genutzt werden (Abbremsungs-Modus). Die dabei verwendeten elektrischen Schaltungen sind in Abbildung 2.3 skizziert.

Der Ionenstrahl kann in einem Gastarget oder einem Gastarget-Ofen neutralisiert werden, welcher sich zur effizienten Neutralisation von Alkali-Ionen (niedrige Ionisierungsenergie) oder zur Bildung metastabiler Ionen mit Cäsium oder Natrium bestücken lässt. Verbleibende Ionen werden mit Hilfe eines elektrischen Feldes aus dem Strahl entfernt. Anschließend folgt die Ultrahochvakuum(UHV)-Streukammer.

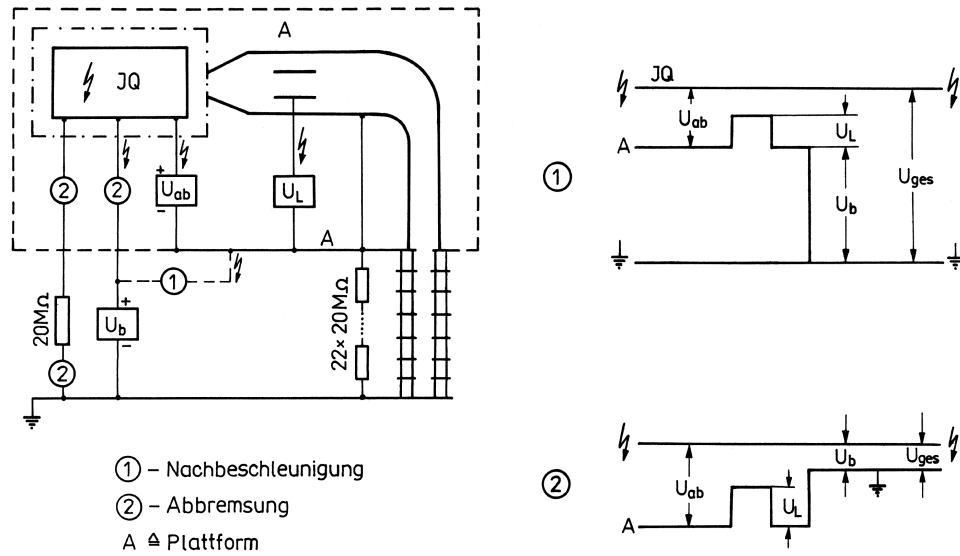


Abbildung 2.3: Elektrische Schaltung des Beschleunigers im Nachbeschleunigungs- (1) und Abbremsungs-Modus (2). IQ: Ionenquelle, U_{ab} : Absaugspannung, U_L : Linsenspannung, U_b : (Nach-) Beschleunigungsspannung. Effektive Gesamtbeschleunigungsspannung: $U_{ges} = U_{ab} + U_b$ (Modus 1), $U_{ges} = U_b$ (Modus 2) [109].

2.1.2 Ionenquellen

Dem Experiment stehen zwei Ionenquellen zur Verfügung, die einzeln, aber auch kombiniert betrieben werden können. Zum einen handelt es sich um eine 10 GHz Elektron-Zyklotron-Resonanz(EZR)-Quelle, in der sich Ionen mit Ladungszuständen von bis zu etwa $q = 20$ erzeugen lassen. Die Einspeisung der Quelle erfolgt je nach gewünschter Ionensorte entweder über einen Gas-einlass, einen Verdampfer-Ofen oder ein Sputtertarget. Zum anderen steht eine β -Eucryptit-Ionenquelle [110–113] zur Erzeugung sehr reiner Strahlen von Alkali-Ionen zur Verfügung, die in den hier vorgestellten Experimenten nicht zur Anwendung kam.

EZR-Ionenquelle

Bei der EZR-Ionenquelle handelt es sich um eine 10 GHz EZR-Quelle „Nanogan“ der Firma Pantechnik S.A. (Bayeux, Frankreich) [114–116]. Ihren Aufbau zeigt Abbildung 2.4. Das Funktionsprinzip der EZR-Ionenquelle ist die Erzeugung von positiv geladenen Ionen durch Elektronenstoß mit dem Gas im Quellenbereich [118]. Um eine möglichst hohe Ionisationswahrscheinlichkeit zu erreichen, wird die Weglänge der Elektronen durch ein externes Magnetfeldes erhöht. Bei der durch NdFeB-Permanentmagnete erzeugten Konfiguration handelt es sich um eine sog. „Minimum- B -Struktur“; das magnetische Feld ist dabei im Zentrum der Quelle minimal und nimmt nach

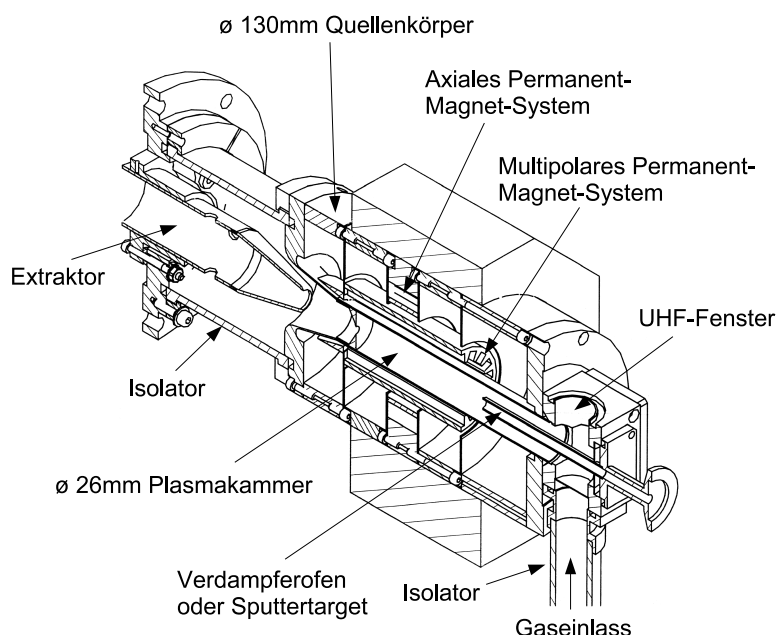


Abbildung 2.4: Skizze des Aufbaus der EZR-Ionenquelle „Nanogan“ [117].

außen hin auf 0,74 T zu. In diesem Magnetfeld sind die Elektronen aufgrund der potentiellen Energie $E_{\text{pot}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ ihrer magnetischen Bahnmomente $\vec{\mu}$ eingeschlossen. Die Ionen können mit einem negativen Potential entlang der Achse der Quelle extrahiert werden.

In einer EZR-Quelle werden Elektronen auf bis zu einige zehn keV [118] beschleunigt. Dazu wird im Fall der „Nanogan“ eine elektromagnetische Welle der Frequenz 10 GHz mit einer Leistung von bis zu 100 Watt in den Quellenbereich eingespeist. In der Minimum- B -Struktur existiert eine geschlossene sog. EZR-Fläche, auf der die Zyklotron-Frequenz der Elektronen (Ladung e , Masse m) $\omega_c = \frac{eB}{m}$ der Frequenz der injizierten Mikrowelle entspricht. Beim Passieren dieser Fläche werden die Elektronen durch Elektron-Zyklotron-Resonanz je nach Phasenlage ihrer Bahn zum elektrischen Feldstärkevektor der Mikrowelle entweder beschleunigt oder abgebremst. Es stellt sich eine globale Temperaturverteilung mit Elektronenenergien von bis zu einigen 10 keV ein. Für die Strahlgeometrie und Ionenoptik der Apparatur lassen sich Strahlen hochgeladener Ionen mit Ladungszuständen von bis zu $q = 20$ mit hinreichender Intensität in der Targetkammer (einige 100 Ionen pro Sekunde) erzeugen.

Produktion von atomaren und einfachen Molekül-Ionen. Die entscheidenden Parameter für den Betrieb einer EZR-Ionenquelle sind Gaszusammensetzung, Gasdruck sowie Mikrowellenleistung. Aufgrund der geringeren Wechselwirkung der Atome und Ionen untereinander (hohe Ionen-

Lebensdauer) gelingt die Erzeugung hochgeladener Ionen am besten bei einem relativ niedrigen Druck von etwa $2 \cdot 10^{-5}$ mbar und hoher Mikrowellenleistung von zehn Watt und mehr. Zur Erzeugung starker Ströme ($\sim 1 \mu\text{A}$) einfachgeladener Ionen sollte hingegen mit Drücken von etwa $1 \cdot 10^{-4}$ mbar und Leistungen von etwa einem Watt gearbeitet werden. Die Gaszufuhr der Quelle erfolgt je nach Teilchensorte durch einen Gaseinlass, einen Feststoff-Verdampferofen oder durch Sputtern von in die Quelle eingebrachtem Material. Bei der Extraktion der Ionen aus der Quelle treten Energieoffsets aufgrund des Plasmapotentials von bis zu einigen 10 V auf [118, 119]. Diese Verschiebungen können durch Eichmessungen (z. B. anhand der Ablenkung des Strahls in einem elektrischen Feld) bestimmt werden und sind an den relevanten Stellen dieser Arbeit (insbesondere Messungen mit sehr niedrigen Energien von einigen 10 eV im Teil III der Arbeit) berücksichtigt. Weitere Details zur Erzeugung der Ionenstrahlen werden an den entsprechenden Stellen der Arbeit angegeben.

Neben vielen Vorteilen (weitgehend wartungsfreier stabiler Betrieb, Möglichkeit der Erzeugung einfach bis hochgeladener Ionen praktisch aller Elemente und einfacher Moleküle) besitzt die EZR-Quelle durch die effiziente Ionisation aller Bestandteile des Quellengases einen Nachteil: Die Erzeugung sehr reiner Strahlen bestimmter Elemente bedarf einer gewissen Vorsicht. Die Separation der verschiedenen Strahlkomponenten erfolgt in dieser Apparatur durch einen Magneten, mit dem sich Ionen mit nahezu identischem q/m -Verhältnis, die die gleiche Beschleunigungsspannung U durchlaufen haben, unter Umständen nicht trennen lassen: z. B. ($^4\text{He}^+$, $^{16}\text{O}^{4+}$), ($^4\text{He}^{2+}$, $^1\text{H}_2^+$), usw. Die Reinheit des Strahls lässt sich im Fall von Elementen mit mehreren Isotopen durch Wahl eines geeigneten Isotopes oder durch Vergleich der relativen Isotopenhäufigkeiten im Ionenstrahl mit entsprechenden Literaturwerten sicherstellen. Im Fall mehrfach-geladener Ionen können aus den Intensitäten niedriger Ladungszustände obere Schranken für die Intensität höherer Ladungszustände abgeleitet werden. Eine andere Möglichkeit besteht in der Ausnutzung spezifischer Umladungseigenschaften der Projektile an der Oberfläche. Entsteht z. B. im Fall (Ne^+ , Ar^{2+}) nach der Wechselwirkung mit der Oberfläche Ar^+ , so lässt sich dieses dann durch Ablenkung in einem elektrischen Feld von Ne^+ unterscheiden (halber Ablenkwinkel für Ar^+). Im Allgemeinen führt diese Problematik nur zu unwesentlichen Einschränkungen der Experimente. Im Fall der in Abschnitt 7.1 vorgestellten Messungen mit $^4\text{He}^{2+}$ ($m/q = 2.0013 \text{ amu/e}$) mussten die Messungen allerdings auf Beschleunigungsspannungen $U \geq 2 \text{ kV}$ beschränkt werden, da nur in diesem Bereich eine Separation von Verunreinigungen durch $^1\text{H}_2^+$ ($m/q = 2,0156 \text{ amu/e}$) im Magneten sichergestellt werden konnte.

Produktion von Fulleren-Ionen. Im Teil IV der Arbeit werden Experimente mit C_{60}^{q+} -Molekülionen [120, 121] vorgestellt. Eine Übersicht über

Verfahren zur Erzeugung von Fulleren-Strahlen ist in Referenz [27] gegeben, wobei die Verwendung einer EZR-Quelle zu den Standardmethoden zählt [122, 123]. Hierzu wird kommerziell erworbenes Fulleren-Pulver bestehend aus $\sim 77\%$ C_{60} , $\sim 22\%$ C_{70} und $< 2\%$ höheren Fullerenen¹ der Firma Alfa Aesar (Produkt#:40968) [124] in einem Ofen innerhalb der EZR-Quelle (siehe Abbildung 2.4), auf eine Temperatur von etwa 470°C erhitzt. Bei dieser optimierten Temperatur ist der Dampfdruck der C_{60} -Moleküle mit etwa 1×10^{-4} mbar [125] hinreichend groß und der Verbrauch an Pulvermaterial hinreichend klein, um stabile C_{60} -Moleküllenstrahlen ausreichender Intensität für Zeitskalen von zehn Stunden bereitzustellen. Aufgrund der hohen Wirkungsquerschnitte für Elektronenstoß-Ionisation, -Fragmentation und -Anregung [126] kommt es in einer EZR-Quelle zu erheblichen Verlusten an einfach geladenen C_{60} -Molekülen durch Ionisation, Fragmentation und interne Anregung verbunden mit unimolekularen Zerfällen („Abdampfen“ von C_2 -Einheiten: $C_{60-2n} \rightarrow C_{60-2(n+1)} + C_2$) [27]. Deshalb muss die Quelle gedämpft betrieben werden. Hierzu wird eine geringe Mikrowellenleistung von etwa einem Watt verwendet und zusätzlich Argon mit einem Druck von etwa 1×10^{-4} mbar als Puffergas eingeleitet. Trotz dieser Maßnahmen zerfällt ein Großteil der Moleküle in der Quelle, und die verbleibenden intakten C_{60} -Moleküle sind intern stark angeregt mit mikrokanonischen Temperaturen von einigen tausend Kelvin. Dies ist für die Experimente dieser Arbeit von Vorteil. Für weitere Details wird auf den Teil IV der Arbeit verwiesen. Abbildung 2.5 zeigt eine typische Fulleren-Intensitätsverteilung als Funktion von m/q , wobei C_{70}^+ , C_{60}^+ und C_{60}^{2+} als prominente Beiträge auftreten und definiert im Magneten selektiert werden können. Trotz Modifikation durch Zerfälle intern stark angeregter Moleküle, lässt sich das Spektrum im Wesentlichen anhand der relativen Wirkungsquerschnitte für Elektronenstoß-Ionisation und -Fragmentation [126] verstehen. Es ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur [122, 123].

2.2 UHV-Streukammer

Die UHV-Streukammer der Apparatur ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Sie ist für Messungen der Wechselwirkung von Atomen/Ionen mit Festkörperoberflächen unter streifendem Einfall optimiert. Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten vorgestellt.

2.2.1 Vakuumherzeugung und Strahldefinition

Definierte Experimente an Festkörperoberflächen erfordern Ultrahochvakuumbedingungen, um Adsorbat-Bedeckungszeiten von einigen Stunden je Mo-

¹Aufgrund der späteren Massenseparation im Ablenkmagneten muss nicht auf erheblich teurere C_{60} -Fulleren-Pulver mit höherem Reinheitsgrad zurückgegriffen werden, um eine hinreichende Strahlreinheit zu gewährleisten [27].

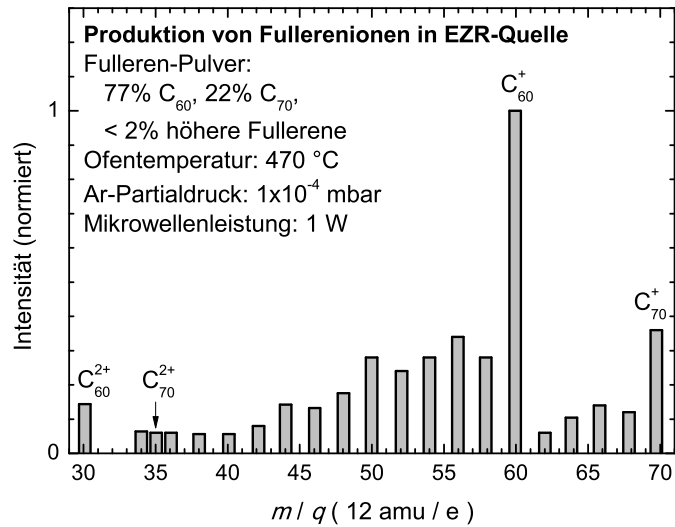


Abbildung 2.5: Typisches Extraktions-Massenspektrum bei Betrieb der EZR-Ionenquelle mit Fulleren-Pulver.

nolage zu erreichen.² Der Basisdruck der UHV-Streukammer von einigen 10⁻¹¹ mbar wird mittels einer Titansublimationspumpe (7) in Kombination mit einer Turbomolekularpumpe (3), welche durch eine Boosterpumpe vom Vorvakuumniveau getrennt ist, gewährleistet. Zur Überwachung des Drucks stehen ein Quadrupol-Massenspektrometer, eine geeichte Extraktor-Druckmessröhre (Leybold, Ionivac IE 514) und ein Penning-Manometer zur Verfügung. Der Druck im Targetbereich (6) kann mittels eines UHV-Gaseinlassventils zur gezielten Adsorption von Gasen kontrolliert modifiziert werden.

Der Targetbereich ist durch ein System von zwei differentiellen Pumpstufen mit Turbomolekularpumpen (3) vom Hochvakuum des Ionenbeschleunigers (einige 10⁻⁷ mbar bis zu einige 10⁻⁶ mbar bei Betrieb des Gastargets) entkoppelt. Ein System von horizontalen und vertikalen Schlitzblenden (2) trennt die Druckstufen und dient gleichzeitig zur Definition des Profils des Atom/Ionen-Strahls. Es stehen Spaltbreiten von 0,1 mm, 0,2 mm und 1 mm zur Verfügung. Die Kanten der Schlitzblenden vor dem Targetbereich sind angespitzt, um die Streuung von Projektilen an den Schlitzinnenseiten zu minimieren. Für die meisten Experimente werden Blenden mit einer Öffnung von 0,2 mm verwendet, wobei sich bei einem Blendenabstand von 730 mm eine maximale Strahldivergenz von $\Delta\Phi_{\text{ein}} = \arctan(2 \cdot 0,2/730) = 0,03^\circ$ ergibt. Das Target befindet sich etwa 23 cm hinter dem letzten Blendenpaar. Für einige Experimente, insbesondere zur Messung von Verschiebungen der Streuerverteilungen für verschiedene einlaufende Projektilen bei hohen Projek-

²Bei einem Druck von 1×10^{-10} mbar und einem Haftkoeffizienten von 1 ergibt sich eine Bedeckung der Oberfläche mit einer Monolage Fremdatomen in etwa 3 Stunden.

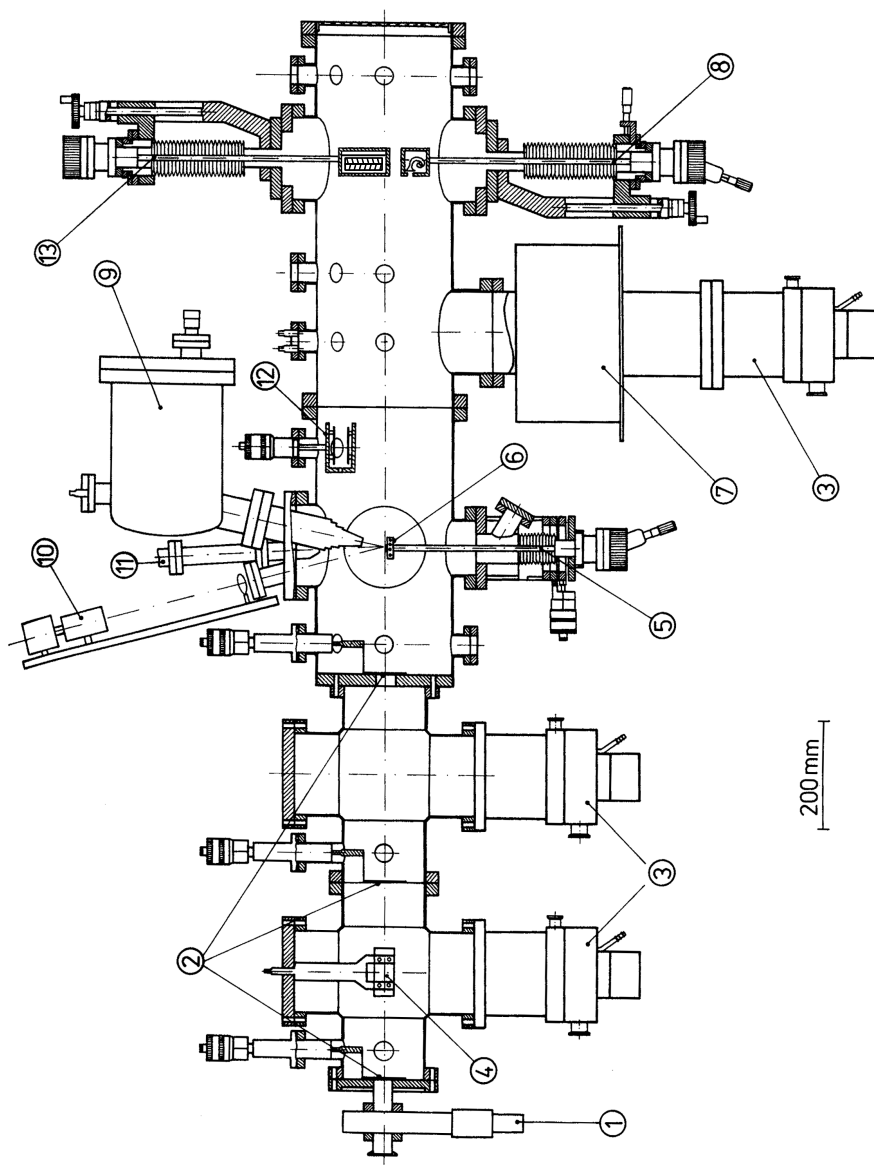


Abbildung 2.6: Aufbau der UHV-Streukammer. 1: UHV-Ventil, 2: Blendenpaare, 3: Turbomolekularpumpen, 4: Feldplattenpaar, 5: Targetmanipulator, 6: Targethalterung mit Target, 7: Titansublimationspumpe, 8: Channeltron-Detektor mit Manipulator, 9: Elektromenspektrometer, 10: Anordnung zur Messung der Austrittsarbeit, 11: Elektronenkanone, 12: Feldplattenpaar, 13: positionsempfindlicher Microchannel-Plate-Detektor mit Manipulator. Strahl läuft von links ein (entnommen aus [106], modifiziert).

tilenergien, kann der Einfallswinkel des Strahls durch Verwendung der Targetposition (6) als weiteren Parameter noch genauer definiert werden. Hierzu wird das Target im Schatten der Blenden positioniert und nur ein kleiner Bereich der Targetoberfläche ausgeleuchtet. Dadurch lässt sich die Position des Strahls auf dem Target sehr genau definieren und die Strahldivergenz reduzieren [108]. Die UHV-Kammer ist mit einer 1 mm dicken μ -Metallschicht ausgekleidet, die das Erdmagnetfeld von 50 μ T innerhalb der Kammer auf weniger als 2 μ T abschwächt, sodass definierte Elektronenspektren gemessen werden können und die Krümmung von Ionenstrahlen vernachlässigbar ist³. Bei Verwendung neutraler Projektile werden geladene Anteile des Strahls mit Hilfe des Plattenpaares (4) ausgelenkt.

2.2.2 Targetmanipulator und Analysefelder

Der Targetmanipulator (5) erlaubt die Verschiebung des Targets (6) in alle drei Raumrichtungen. Das Target kann parallel zur Oberflächennormalen rotiert und gegenüber dem einlaufenden Strahl stufenlos auf Einfallswinkel (Winkel zwischen einlaufendem Strahl und Oberflächenebene) von bis zu 5° verkippt werden. Eine Widerstandsheizung dient zur Erwärmung des Targets. Die Temperatur des Targets wird mit einem Thermoelement gemessen, welches in einer Röhre in den Targethalter eingebracht ist. Des Weiteren stehen ein Infrarotthermometer und ein Pyrometer zur Verfügung. Der Targethalter ist gegenüber der Streukammer elektrisch isoliert, sodass der Targetstrom gemessen werden kann. Für die Messungen mit Fe- und Ni-Targets (siehe Abschnitt 9 und Teil III der Arbeit) wurde ein Targethalter mit einem Joch aus einem FeCo-Gemisch (Vacoflux 50) und einer Spule zur Magnetisierung verwendet. Nach Wechselwirkung mit dem Target erlauben horizontale und vertikale Plattenpaare (12) durch Anlegen einer Spannung die Separation der Ladungszustände des gestreuten Strahls.

2.2.3 Oberflächenanalytik

Für die Analyse der Qualität und Zusammensetzung der kristallinen Festkörperoberflächen stehen eine Reihe von Messmethoden zur Verfügung, die je nach Bedarf eingesetzt werden. Neben Standardmethoden der Oberflächen-

³Im Fall von 1 keV He^+ -Ionen, die sich senkrecht zu einem Magnetfeld von $B = 2 \mu\text{T}$ bewegen, ergibt sich aus einfachen geometrischen Überlegungen $R = \frac{mv}{qB}$ und $d^2 + (R - \Delta z)^2 = R^2 \rightarrow \Delta z = R - \sqrt{R^2 - d^2}$ (m : Masse, v : Geschwindigkeit, q : Ladung) eine Bahn mit einem Krümmungsradius $R = 4600$ m, einer Abweichung $\Delta z = 0,1$ mm auf einer Länge $d = 1$ m zur geradlinigen Bahn und einer Winkeländerung von $0,01^\circ$. Für die Definition des Einfallswinkels des Strahls auf das Target ist jedoch nur die Horizontalkomponente des Erdmagnetfeldes relevant, die mit 18 μT [127] einen Faktor 3 schwächer als das Gesamterdmagnetfeld ist. Des Weiteren sinkt Δz mit steigender Strahlenergie, sodass Effekte des Erdmagnetfeldes vernachlässigt werden können.

physik wie der Beugung niederenergetischer Elektronen⁴, Auger-Elektronen-Spektroskopie⁵ und der Austrittsarbemessung⁶, für deren Beschreibung im Wesentlichen auf einschlägige Fachliteratur (z. B. [131, 132]) verwiesen wird, stehen auch eine Reihe von sehr oberflächenempfindlichen Untersuchungsmethoden basierend auf der streifenden Streuung von Atomen/Ionen zur Verfügung, deren Auflösung die von Standardmethoden zum Teil übertrifft [3]. Defektstrukturen von Oberflächen haben einen deutlichen Einfluss auf die Form von Streuverteilungen streifend gestreuter atomarer Projektile [133]. Z. B. führt die Streuung an Stufenkanten zu charakteristischen Ausläufern der Streuverteilungen hin zu großen Streuwinkeln oder Fußstrukturen bei niedrigen Streuwinkeln. Durch Messung der Variation des Targetstroms [3, 134] oder der Ausbeute an emittierten Elektronen [135–138] bei azimuthaler Rotation des Targets (Messung mit dem Elektronenspektrometer (9)) werden niedrig-indizierte Richtungen identifiziert und die Struktur der Oberfläche analysiert. Einzelne niedrig-indizierte Richtungen können anhand von Regenbogen-Effekten in den Streuverteilungen im Detail untersucht werden [139, 140] (siehe Abschnitt 4.3). Des Weiteren stehen seit kurzem Beugungsmethoden mit keV Atomen und Molekülen zur Verfügung [141–145]. Auf die verwendeten Messmethoden, die auf der Streuung von Atomen/Ionen basieren, und die Messung der Austrittsarbeit wird in Kapitel 3 ausführlich eingegangen.

2.3 Detektoren

Zum Nachweis atomarer Projektile stehen zwei verschiedene Detektoren, ein Channeltron (CT) (8) und ein ortsauflösendes Microchannel-Plate (MCP) (13), zur Verfügung. Das Channelplate ermöglicht die simultane Messung von zweidimensionalen Streuverteilungen, während mit dem Channeltron nur eindimensionale Verteilungen erfasst werden können, die mechanisch abgefahren werden. Andererseits sind die Eigenschaften des Channeltrons durch langjährige Erfahrungen gut charakterisiert, was im Fall des Channelplates zu Beginn der Arbeiten nicht der Fall war. Die Messung der im Teil III der Arbeit vorgestellten Autoionisations-Elektronenspektren erfolgt mit einem Elektronenspektrometer (9). Im Folgenden wird auf die Detektoren eingegangen.

⁴low energy electron diffraction (LEED); hier: spot profile analysis LEED (SPALED) [128], Omicron NanoTechnology GmbH [129]

⁵Auger electron spectroscopy (AES), Elektronenkanone EQ 22/35, SPECS GmbH [130] (11), Elektronenspektrometer (9)

⁶Xe-Hochdrucklampe mit Spektrometer (10), Elektronenspektrometer (9)

2.3.1 Channeltron-Detektor

Das Channeltron X919BL der Firma Valvo befindet sich 63 cm hinter dem Target und kann über eine Lineardurchführung mit einem Schrittmotor Streuverteilungen computergesteuert abfahren. Die 1 mm große Öffnung des Channeltrons ist mit einer Kohlenstoff-Folie von einigen $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ bespannt, um eine gleiche Detektionswahrscheinlichkeit für Projektil unterschiedlicher Ladungszustände sicherzustellen.⁷ Aus den genannten Abmessungen ergibt sich eine Winkelauflösung von $\Delta\Phi < 0,1^\circ$. Das Channeltron wird mit Zählraten von weniger als 50000 Ereignissen pro Sekunde betrieben, um Zählverluste aufgrund der Totzeit des Detektors von $\sim 1 \mu\text{s}$ auf einem Niveau unter 5% zu halten [106].

2.3.2 Microchannel-Plate (MCP) Detektor

Neben dem Channeltron-Detektor verfügt das Experiment über einen positionsempfindlichen Microchannel-Plate (MCP) Detektor DLD40 der Firma Roentdek Handels GmbH [146] mit der zugehörigen Ausleseelektronik und Software (Differenzverstärker mit Diskriminator DLATR6, Time-to-digital-converter (TDC) HM1(B) mit PCI I/O Karte, Software CoboldPC(2002) und HistoReadOut(Gui)). Die Entfernung des Detektors zum Target beträgt 66 cm, und der Durchmesser des aktiven Bereichs des MCP ist 47 mm. Der Detektor kann durch einen Manipulator eindimensional mit einer Genauigkeit von 0,1 mm in der Streuebene senkrecht zur Achse der Apparatur verschoben werden. Zur Unterdrückung von Untergrundereignissen, hervorgerufen durch niederenergetische Elektronen, liegt die Frontseite des Detektors auf einem Potential von -100 V. Die Operationsspannung des MCP beträgt 2300–2500 V. Um einen Durchgriff des elektrischen Feldes in den Raum vor dem Detektor auszuschließen, ist das MCP von einem Metallgehäuse umgeben. Im Bereich vor den Kanalplatten ist ein hochtransparentes Edelmetall-Netz angebracht. Eine Darstellung des MCP zeigt Abbildung 2.7.

Die Ortsauflösung wird durch Auslesen der Ereignisse mit Hilfe von Verzögerungsleitungen (delay-line method) erreicht. Das Funktionsprinzip ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Bei Teilchenbeschuss entstehen in den Kanalplatten Elektronenlawinen, die beim Auftreffen auf die Anode Signale in senkrecht zueinander geführten Wicklungen zweier Drähte hervorrufen. Mit Bestimmung der Differenz der Ankunftszeiten der Ladungsimpulse an den Enden dieser Verzögerungsleitungen ist der Ort fixiert. Die Ortsauflösung des Detektors beträgt 0,1 mm, die Zeitauflösung etwa 1 ns. Das Microchannel-Plate besitzt ungefähr 200000 Auslesekanäle im aktiven Bereich.

⁷Beim Durchflug der Projektil durch die Folie bildet sich ein vom ursprünglichen Ladungszustand unabhängiger Gleichgewichtsladungszustand aus [3].



Abbildung 2.7: MCP-Detektor DLD40 der Firma Roentdek [146].

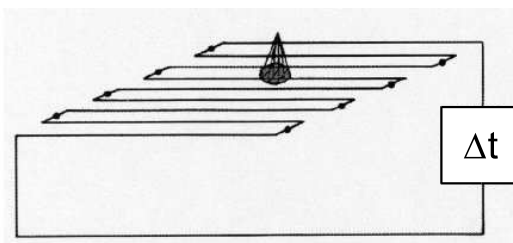


Abbildung 2.8: Funktionsprinzip der Verzögerungsleitung des MCP-Detektors [146].

Lokale Variationen der Detektionseffizienz

Aufgrund des Ionenbeschusses kommt es zu Abnutzungserscheinungen an der Oberfläche und innerhalb der Mikrokanäle des MCP-Detektors. Diese treten nach monatelanger Nutzung zunehmend in Erscheinung und führen insbesondere bei niedrigen Projektilenergien $\lesssim 2$ keV zu einer lokal verminderten Nachweiseffizienz in intensiv genutzten Bereichen des MCP. Eine teilweise Kompensation dieser Effekte kann durch Erhöhung der Betriebsspannung des MCP erreicht werden. Neben diesen Abnutzungserscheinungen treten weitere lokale Variationen der Nachweiseffizienz auf. Die (energieabhängige) relative lokale Nachweiseffizienz kann durch ein Abrastern des MCP (Wobbeln) mit einem Ionenstrahl geeicht werden. Typische Eichmessungen für 1, 2, 4, und 8 keV $^4\text{He}^+$ -Ionen sind in Abbildung 2.9 gezeigt. Die horizontale (vertikale) Achse y (z) ist senkrecht zur (in der) Streuebene, senkrecht zum einlaufenden Ionenstrahl, positioniert. Die Farbskala gibt die relative Detektionseffizienz an. Im linken unteren Bereich des MCP treten ausgeprägte weitgehend energieunabhängige Variationen der Nachweiseffizienz auf, die nicht auf eine Abnutzung zurückzuführen sind. Dieser Bereich wurde bei den Messungen vermieden. Im restlichen Bereich des MCPs sind deutlich geringere Variationen der Nachweiseffizienz zu beobachten, wobei diese mit steigender Energie abnehmen. Solche Wobbel-Eichmessungen wurden im Fall von Messungen bei Energien unter einigen keV regelmäßig durchgeführt. Des Weiteren wurden die Messpositionen auf dem MCP variiert, sodass verbleibende Variationen der Nachweiseffizienz zu einer Streuung der Messwerte um den korrekten Wert führen. Für die Messungen dieser Arbeit sind nur relative Detektionseffizienzen relevant, sodass eine Bestimmung der absoluten Detektionseffizienz [147–149] nicht vonnöten ist.

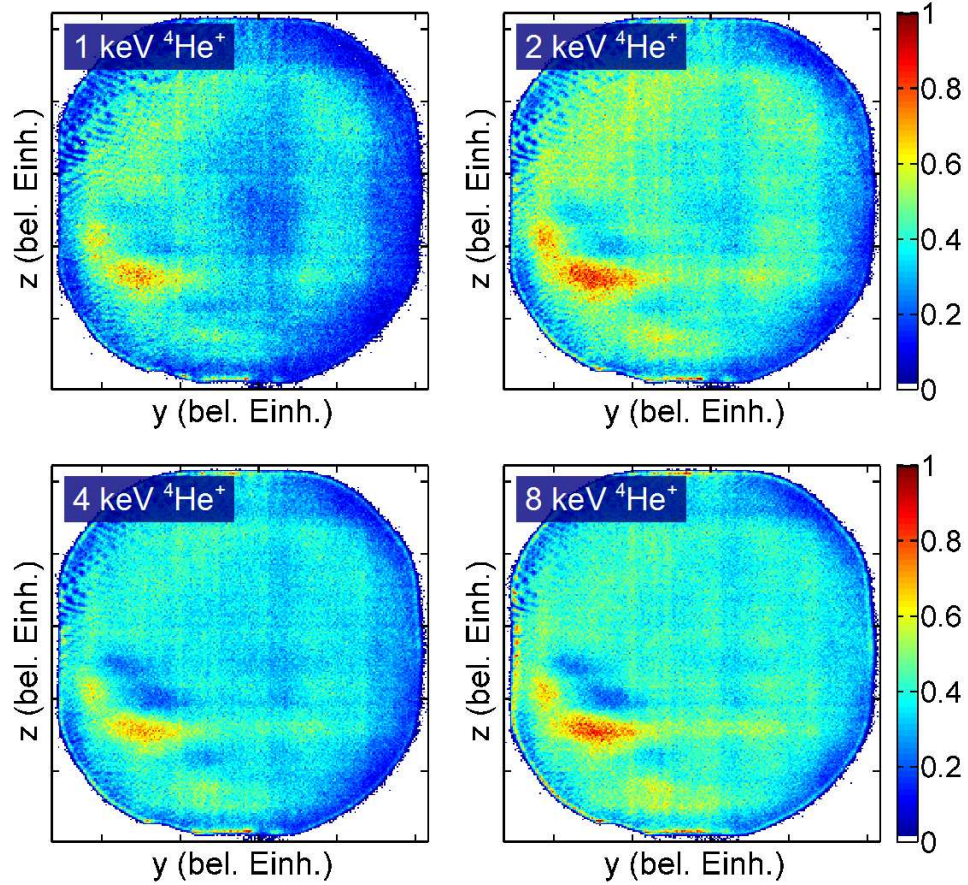


Abbildung 2.9: Typische Eichmessung der relativen lokalen Detektionseffizienz durch Wobbeln mit 1, 2, 4 und 8 keV $^4\text{He}^+$ -Ionen. Horizontale (vertikale) Achse y (z) senkrecht zur (in der) Streuebene senkrecht zum einlaufenden Ionenstrahl. Farbskala gibt relative Detektionseffizienz an.

Ansprechwahrscheinlichkeit für verschiedene Ladungszustände

Dem MCP Detektor ist keine Kohlenstoff-Folie vorgeschaltet, wie sie im Fall des Channeltrons den Nachweis von neutralen und geladenen Projektilen gleicher Energie mit gleicher Effizienz garantiert. Da die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen auf Vergleichen der Häufigkeit unterschiedlicher Ladungszustände basieren, muss die relative Nachweiseffizienz dieser Ladungszustände für das MCP analysiert werden. Aufgrund der verminderten absoluten Nachweiseffizienz des MCP für Energien $\lesssim 1$ keV [147–150] ist hier insbesondere der Bereich niedriger Energien von Interesse.

Bei vergleichenden Messungen mit dem Channeltron und MCP Detektor konnten keine Hinweise auf Ladungszustands-abhängige Detektionswahrscheinlichkeiten gefunden werden. Eine weitere Methode, die ohne die Verwendung des Channeltrons auskommt, macht sich die Tatsache zu nutze,

dass niederenergetische ($E \lesssim 5$ keV) Helium/Cäsium-Projektile bei der Wechselwirkung mit Metalloberflächen mit Austrittsarbeiten $W > 4$ eV praktisch vollständig neutralisiert/ionisiert werden (siehe unten und [3]). Für jeden Ladungszustand (0, +) wird zunächst ein Strahl, ohne mit dem Target wechselzuwirken (direkter Strahl), auf das MCP gebracht und die Zählrate ($N_{\text{direkt}}^0, N_{\text{direkt}}^+$) notiert. Im Anschluss werden die Strahlen an der Oberfläche gestreut, damit neutralisiert/ionisiert und jeweils die Zählrate ($N_{\text{target}}^0, N_{\text{target}}^+$) in der Streuverteilung gemessen (Targetposition wird auf maximale Zählrate optimiert). Ist der Quotient ($N_{\text{target}}^x/N_{\text{direkt}}^x$) in beiden Fällen gleich, so ist die Ansprechwahrscheinlichkeit des Channelplates für die beiden Ladungszustände gleich groß. Für die in dieser Arbeit verwendeten Projektile und Strahlenergien wurde im Rahmen der angestrebten Genauigkeit von einigen Prozent in Übereinstimmung mit der Literatur [149, 150] keine Ladungsabhängigkeit der Detektionseffizienz beobachtet.

Totzeit-Zählverluste

In den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten werden um mehrere Größenordnungen unterschiedliche Zählraten miteinander verglichen, die zum Teil in getrennten Messungen bestimmt werden. Abhängig von der Zählrate, dem verwendeten Channel-Plate-Bereich, dem Betriebsmodus der Auslese-Elektronik und der Software des Herstellers [146] ergeben sich Zählverluste, die analysiert werden müssen. Zu Beginn der Arbeiten wurden unerwartete Zählverluste beobachtet, die sich nicht auf Totzeiteffekte zurückführen ließen. Da diese bei Verwendung aktuellerer Software „CoboldPC 2002“ und eines aktuelleren time-to-digital converters „HM1B“ nicht mehr auftreten, wird auf eine Beschreibung verzichtet und auf die Diplomarbeit des Autors [108] verwiesen.

Die Messungen dieser Arbeit wurden im „Histogramm-Modus“ der Ausleseelektronik durchgeführt. Im Gegensatz zum „List-Modus“, in dem die Daten on-line zum Computer übertragen werden, werden die MCP-Ereignisse im Histogramm-Modus über die gesamte Messzeit (typisch: einige Minuten) im Speicher des Zeit/Digital-Wandlers HM1(B) gesammelt und dann nach Abschluss der Messung zum Messrechner übertragen. Die Steuerung übernimmt das Programm „HistoReadOut(Gui)“. Die maximale Zählrate in diesem Modus beträgt etwa 1 MHz [146]. Ein unwesentlicher Nachteil des Histogramm-Modus ist eine eingeschränkte on-line Überwachung des Experimentes. Ausschlaggebend für die Verwendung des Histogramm-Modus war die Vermeidung von im List-Modus auftretenden schwer kontrollierbaren Zählverlusten und einer großen Totzeit von etwa 10^{-4} s.

Die im Histogramm-Modus auftretenden Totzeitverluste lassen sich unter Zuhilfenahme spezifischer Umladungseigenschaften von atomaren Projektilen an Festkörperoberflächen charakterisieren. Die Grundidee ist dabei die Folgende: Es werden z. B. He^+ -Ionen mit einer Energie von etwa 10 keV

an der Oberfläche gestreut. Der gestreute Teilchenstrahl besteht zu einem wohldefinierten geringen Anteil ($\sim 1\%$) aus geladenen He^+ Projektilen, die in einem elektrischen Feld vom neutralen Strahlanteil ($\sim 99\% \text{He}^0$) getrennt werden. Die Teilstrahlen können jeweils mechanisch mittels einer Prallplatte ausgeblendet werden. Damit liegen zwei Teilstrahlen deutlich unterschiedlicher variabler Intensität (Variation durch Strahlreduzierungs-Blenden oder Ionenquellen-Parameter) aber wohldefiniertem Intensitätsverhältnis vor. Die beiden Teilstrahlen können (a) gleichzeitig aber auch (b) in zwei getrennten gleichlangen Messungen mit dem MCP detektiert werden. Des Weiteren kann die Fläche des genutzten MCP-Bereiches mittels einer Blende variiert werden. Die auftretenden Zählverluste lassen sich in zwei Klassen einteilen:

- **Lokale Sättigungseffekte der MCP-Kanäle.** Zur Vermessung dieser Effekte wird der Ionenstrahl auf zwei kleine Bereiche des MCP (einen für He^+ und einen für He^0) eingeschränkt und das Intensitätsverhältnis $N_{\text{He}^+}/N_{\text{He}^0}$ von detektierten He^+ -Ionen und He^0 -Atomen als Funktion der Strahlintensität gleichzeitig (Modus a) vermessen. Aufgrund der etwa 100-fach höheren Intensität des He^0 -Atomstrahls führen lokale Sättigungseffekte bei steigender Strahlintensität zu einer verminderten Nachweiseffizienz für He^0 und somit zu einem charakteristischen Anstieg des Verhältnisses $N_{\text{He}^+}/N_{\text{He}^0}$. Entsprechende Untersuchungen ergeben, dass zur Einhaltung einer durch Channel-Plate-Effekte bedingten Messunsicherheit von weniger als 5% bei der Bestimmung von Ladungsanteilen die Teilchenstromdichte 50000 Ereignisse / s auf 1000 Auslesekanäle ($\sim 1/200$ der aktiven Fläche des MCP) nicht übersteigen darf.
- **Maximale Auslesefrequenz (Totzeit) der Elektronik.** Zur Vermessung dieses Effekts werden zwei große Bereiche (einer für He^+ und einer für He^0) des MCP (zur Vermeidung von lokalen Sättigungseffekten) verwendet und das Intensitätsverhältnis $N_{\text{He}^+}/N_{\text{He}^0}$ in den beiden Messmodi (a, b) bestimmt. Während im Modus bei gleichzeitiger Messung beider Ladungszustände (Modus a) das Intensitätsverhältnis konstant bleibt (sofern keine lokalen Sättigungen auftreten), steigt das Verhältnis $N_{\text{He}^+}/N_{\text{He}^0}$ aufgrund der durch Totzeiteffekte verringerten Nachweiseffizienz für den intensiven He^0 Strahl bei getrennter Messung von He^0 und He^+ (Modus b) an. Die mit dieser Methode bestimmte Totzeit der Ausleseelektronik entspricht mit etwa 10^{-6} s der Angabe des Herstellers [146].

Die Parameter für die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen wurden so gewählt, dass Totzeiteffekte vernachlässigbar sind. Durch Variation der Strahlintensität bei den Messungen wurden Sättigungseffekte routinemäßig überwacht. Zur Vermessung von oberen Schranken von Ladungsanteilen wurde zum Teil aber auch gezielt im Sättigungsbereich des MCP gearbeitet.

tet. Dies wird an den entsprechenden Stellen der Arbeit näher erläutert. Für weitere Details zu Analysen von Zählverlusten des MCP wird auf die Diplomarbeit des Autors [108] verwiesen.

Längen-/Winkeleichung des MCP

Zur Kanal-Längen-Eichung des MCP wird die Position eines Ionenstrahls auf dem MCP für definierte Verschiebungen des MCP mit dem Manipulator verfolgt. Dies ergibt eine Kanal-Längen-Eichung im Histogramm-Modus von $10,98(4)$ Kanäle = 1 mm. Bei einem Abstand von 66 cm zum Target beträgt die Winkelauflösung des Detektors damit $\arctan(1/(10,98 \cdot 660)) \approx 0,008^\circ$ und ist somit genauer als die Divergenz des einlaufenden Strahls.

2.3.3 Elektronenspektrometer

Der hemi-sphärische (Radius 100 mm) Energieanalysator (9) „Combined Lens and Analyser Module 2“ (CLAM 2) der Firma VG Microtech [151] ist unter einem Winkel von 75° zum einlaufenden Ionenstrahl in der Streuebene montiert und auf das Target ausgerichtet. Er wird zur Oberflächenanalytik (siehe Abschnitte 2.2.3, 3.1.2 und 3.2.5) und insbesondere zur Messung von Autoionisations(AI)-Elektronenspektren von doppelt angeregtem He^{**} (siehe Teil III der Arbeit) verwendet. Für letztere Untersuchungen müssen die Eigenschaften des Spektrometers genauer spezifiziert werden.

Aufgrund der niedrigen Zählraten bei Messung der AI-Elektronenspektren wird das Spektrometer im CRR (Constant Retard Ratio) 1:1 Modus (ohne Abbremsung der Elektronen im Spektrometer) betrieben. In diesem Messmodus ist die Energieauflösung ΔE proportional zur Energie E : $\Delta E/E = \text{konstant}$ [132, 151]. Dies kann aufgrund des kleinen relevanten Energiebereichs von etwa 34–37 eV vernachlässigt werden. Für 1 mm Eintritts- und Austrittsblenden ist die Energieauflösung mit $\leq 0,5$ eV (bestimmt durch Messung der Breite des Peaks von am Target elastisch gestreuten Elektronen aus einer LEED-Elektronenkanone) deutlich besser als die Breite der Strukturen in den AI-Elektronenspektren. Zur Eichung der Elektronenenergie-Skala muss die Austrittsarbeit des Spektrometers für die gewählten Einstellungen ermittelt werden, um das Kontaktpotential zwischen Target und Spektrometer korrigieren zu können. Hierzu wird zunächst die Austrittsarbeit des Targets W_{Target} mittels Photoemission an der Schwelle (siehe Kapitel 3.2.5) bestimmt. Anschließend wird das Target auf ein Potential von $U_{\text{Target}} = -35$ V gelegt, mit 3 keV Elektronen bombardiert und die niederenergetische Abbruchkante der Sekundär-Elektronenverteilung $E_{\text{Spektrometer}}$ mit dem Spektrometer vermessen. Die Elektronen an der Kante verlassen die Targetoberfläche mit einer wohldefinierten Energie von 0 eV und durchlaufen auf dem Weg zum Spektrometer die Offsetspannung U_{Target} (Spektrometer

geerdet) und das Kontaktpotential, sodass

$$E_{\text{Spektrometer}} = |eU_{\text{Target}}| + W_{\text{Target}} - W_{\text{Spektrometer}}$$

(e : Elementarladung) gilt. Mit dieser Methode wurde die effektive Austrittsarbeit des Spektrometers (für die in dieser Arbeit verwendeten Einstellungen) zu $W_{\text{Spektrometer}} = (4,7 \pm 0,3)$ eV bestimmt.

Kapitel 3

Oberflächen

In diesem Kapitel werden die verwendeten Targetoberflächen vorgestellt. Der erste Abschnitt beschäftigt sich mit dem Prozess der Targetpräparation. Anschließend wird die elektronische Struktur der in dieser Arbeit analysierten Al(111)-, Al(100)-, Al(110)-, Be(0001)-, Ni(110)-, Fe(110)- und LiF(100)-Oberflächen diskutiert. Es folgt ein Abschnitt über die vibronische Struktur der Oberflächen (Gitterschwingungen).

3.1 Targetpräparation

Das Verfahren der streifenden Streuung an Festkörperoberflächen stellt aufgrund der extremen Geometrie mit Einfallswinkeln der Größenordnung von einem Grad hohe Anforderungen an die Präparation der verwendeten Einkristall-Oberflächen. Damit der Streuprozess nicht durch Oberflächendefekte wie Stufenkanten dominiert wird, werden über weite Bereiche atomar ebene Flächen mit Terrassenbreiten von einigen 100 atomaren Einheiten benötigt. Bei der Präparation der in dieser Arbeit verwendeten Metalloberflächen kann auf eine langjährige Erfahrung der Arbeitsgruppe zurückgegriffen werden [3, 105–108, 136, 152–156].

3.1.1 Präparationsmethode

Die Einkristalle¹ werden je nach Bedarf zunächst mechanisch poliert, wobei auf einen geringen Fehlschnitt $\sim 0,1^\circ$ der Oberfläche zu den entsprechenden Kristallebenen zu achten ist. Nach Einbau in die UHV-Apparatur kommen Zyklen von abwechselndem Sputtern und Ausheilen der Oberfläche zur Anwendung. Das Sputtern erfolgt durch den Beschuss der Oberfläche mit 25 keV Ar^+ -Ionen unter einem streifenden Einfallswinkel $\Phi_{\text{ein}} \approx 3^\circ$

¹Bezugsquellen: U. Linke, Forschungszentrum Jülich: Al(111), Al(100), Al(110), Ni(110), Fe(110); Ch. Linsmeier: Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching: Be(0001); CrysTec GmbH, Berlin / J. Sölle, Präparationslabor des Instituts für Physik der Humboldt-Universität zu Berlin: LiF(100).

Al(111)	Al(100)	Al(110)	Be(0001)	Ni(110)	Fe(110)	LiF(100)
430 °C			680 °C	580 °C	500 °C	320 °C

Tabelle 3.1: Ausheiltemperaturen zur Targetpräparation der verwendeten Oberflächen.

bei gleichzeitiger Drehung des Targets um seine Oberflächennormale und typischen Strahlströmen von 1–4 μA . Die Drehung des Targets ist nötig, um einen gleichmäßigen Abtrag zu gewährleisten und eine Nanostrukturierung der Oberfläche [157] zu vermeiden. Ein Sputterdurchlauf dauert etwa fünf Minuten, nach einigen solcher Durchläufe wird die Oberfläche ausgeheilt. Das Ausheilen erfolgt über etwa 10 Minuten bei typischen Temperaturen von 500 °C. Die verwendeten Ausheiltemperaturen sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt. Diese Präparationszyklen werden wiederholt, bis eine hinreichende Qualität der Oberfläche erreicht ist (siehe nächster Abschnitt). Die Präparationsphase dauert typischerweise ein bis zwei Monate. In dieser Zeit sinkt der Basisdruck in der Kammer auf einige 10^{-11} mbar und steigt schließlich auch beim Heizen des Targets nur noch unwesentlich an.

3.1.2 Überwachung der Oberflächenqualität

Die routinemäßige Überwachung der Oberflächenqualität erfolgt mit den im Folgenden vorgestellten auf streifender Streuung basierenden Ionenstreumethoden [3]. Auf Grund der großen Trajektorienlänge für streifende Einfallswinkel $\Phi_{\text{ein}} \sim 1^\circ$ und der ausgeprägten Effekte von Oberflächendefekten auf die Trajektorien übersteigt die Sensitivität der Ionenstreumethoden auf Oberflächendefekte zum Teil die von Standardmethoden wie z. B. LEED. Es ist anzumerken, dass ein typisches „gutes“ LEED-Bild mit geringem Untergrund und scharfen Reflexen kein Kriterium einer hinreichenden Oberflächenqualität für Untersuchungen zur Wechselwirkung streifend gestreuter atomarer Projektile mit Festkörperoberflächen, wie sie in dieser Arbeit vorgestellt werden, darstellt.

Die Verfahren zur Kontrolle der Oberflächenqualität werden im Folgenden exemplarisch für Al(111), Be(0001) und LiF(100) diskutiert. Die Präparation und Überwachung der anderen in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen erfolgte analog. Für einen Teil der Oberflächen wurde weitere Oberflächenanalytik (siehe Abschnitt 2.2.3) angewandt. Hierauf wird in den entsprechenden Abschnitten eingegangen.

Ionenstrahltriangulation

Während des Sputterns wird der Targetstroms als Funktion des azimutalen Einfallswinkels gemessen. Auf der linken Seite der Abbildung 3.1 sind Targetstromkurven für eine unpräparierte Al(111)-Oberfläche und für wohlprä-

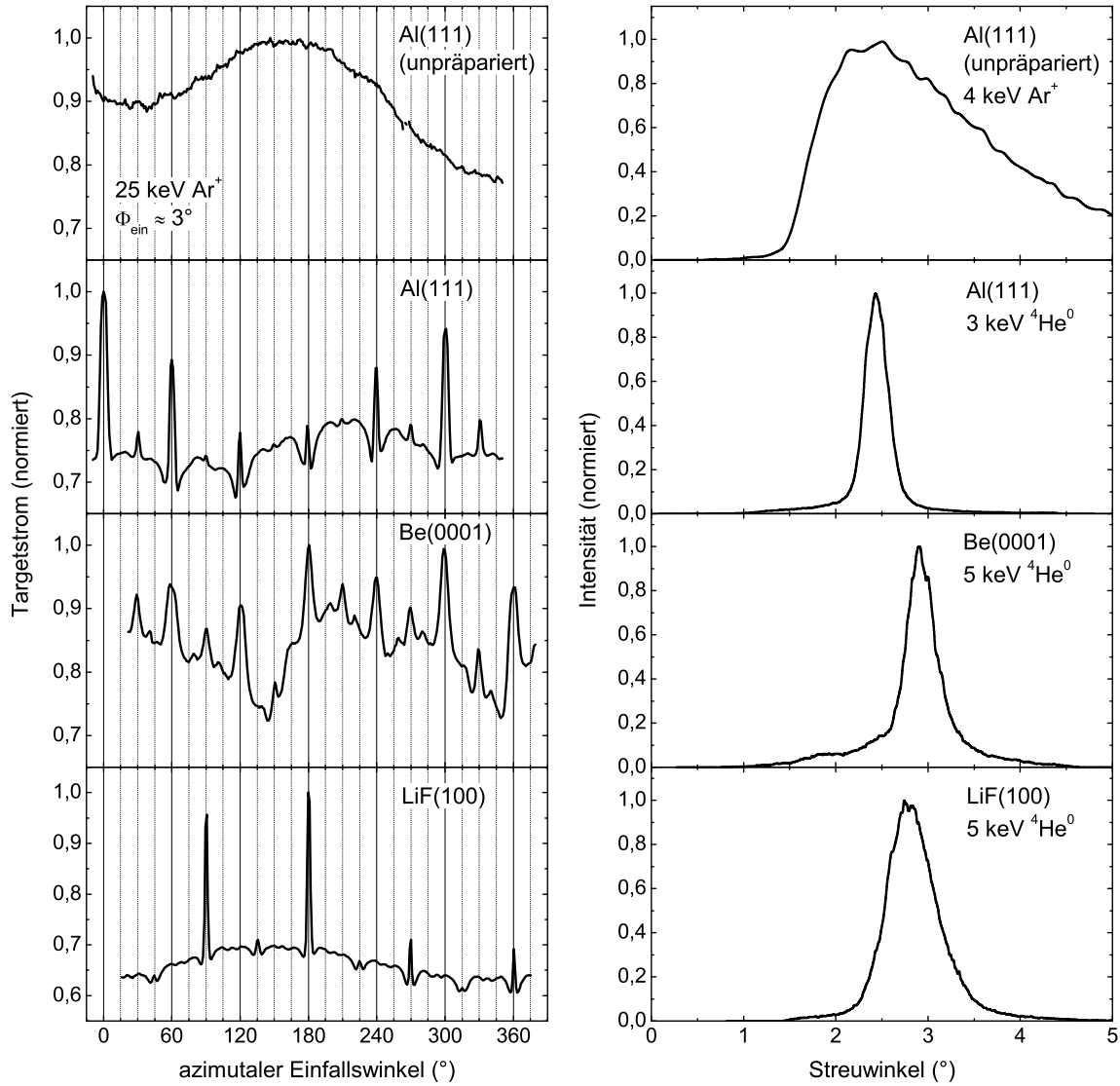


Abbildung 3.1: Links: Normierter Targetstrom bei azimuthaler Drehung des Targets während des Sputterns einer unpräparierten Al(111)-Oberfläche sowie von wohlpräparierten Al(111)-, Be(0001)- und LiF(100)-Oberflächen mit 25 keV Ar^+ -Ionen unter $\Phi_{\text{ein}} \approx 3^\circ$. Rechts: Normierte Intensitäten als Funktion des polaren Streuwinkels (Streuverteilungen) für Streuung von atomaren Projektilen entlang hoch-indizierter Richtungen selbiger Oberflächen unter den jeweils angegebenen Bedingungen.

parierte Al(111)-, Be(0001)- und LiF(100)-Oberflächen gezeigt. Zu Beginn der Präparation zeigen die Targetstromkurven keine Strukturen.² Die nach Abschluss der Präparationsphase aufgenommenen Targetstromkurven weisen deutliche Strukturen auf, die auf die Symmetrie der Oberfläche zurückzuführen sind. Aluminium besitzt eine kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur (fcc) während Beryllium in Form einer hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp) kristallisiert. Die oberste Lage beider Oberflächen, Al(111) und Be(0001), bildet ein zweidimensionales hexagonales Gitter, und die Targetstromkurven spiegeln dessen sechszählige Symmetrie wieder. Die Natrium-Chlorid-Struktur von Lithium-Fluorid resultiert in einer vierzähligen Symmetrie der LiF(100)-Oberfläche, die ebenfalls in der Targetstromkurve klar in Erscheinung tritt. Die Maxima in den Targetstromkurven treten für die Streuung entlang niedrig-indizierter Richtungen auf. Somit lässt sich die azimutale Orientierung des Targets anhand der Strukturen in den Targetstromkurven gezielt ausrichten. Dies wird im Folgenden näher erläutert.

Der Anstieg des Targetstroms bei Streuung entlang niedrig-indizierter Richtungen ist auf eine (gegenüber der Streuung entlang hoch-indizierter Richtungen) erhöhte Wahrscheinlichkeit des Eindringens der Projektile in die Oberfläche zurückzuführen (axiale Oberflächengitterführung), da die Oberfläche entlang dieser Richtungen breite offene Kanäle aufweist. In die Oberfläche eindringende Projektile bewirken die Emission einer großen Anzahl (~ 20) Elektronen und erhöhen somit den Targetstrom, während nicht eindringende Projektile nur einige wenige Elektronen auslösen [158]. In Abbildung 3.2 (oben) ist einen Vergleich einer gemessenen (durchgezogene schwarze Kurve) und einer simulierten (gepunktete graue Kurve) Targetstromkurve für die Streuung von 25 keV Ar^+ unter $\Phi_{\text{ein}} \approx 3^\circ$ an Al(110) gezeigt. Die 3D-Trajektorienimulationen basieren auf der soeben erwähnten Beobachtung, dass die Variation des Targetstroms bei azimutaler Drehung des Targets im Wesentlichen auf Variationen der Eindringwahrscheinlichkeit der Projektile zurückzuführen ist. Deshalb ist der Anteil von Projektilen, die tief in die Oberfläche eindringen (hier mindestens 1,5 a.u. unter die oberste Lage), dargestellt. Dieser gibt die wesentlichen Strukturen der gemessenen Targetstromkurve gut wieder. Für weitere Details zu den Simulationen wird auf Abschnitt 7.3 verwiesen.³ In Abbildung 3.2 (unten) ist die geome-

²Der sinusförmige Verlauf der Kurve für die unpräparierte Al(111)-Oberfläche und die Variationen der Intensitäten der Maxima der Targetstromkurven der anderen Oberflächen entlang äquivalenter Richtungen sind auf eine leichte Variation des Einfallswinkels bei der Drehung des Targets zurückzuführen. Aufgrund einer Drift der Strahlintensität während der Messung schließt sich die Kurve für die unpräparierte Oberfläche bei $0^\circ/360^\circ$ nicht. Die Variation der Basiskurve der Targetstromkurve für Be(0001) nahe 180° und 360° ist auf die rechteckige Struktur des Be(0001)-Kristalls (Abmessungen der Oberfläche 3×11 mm) zurückzuführen. Die anderen Oberflächen lagen in Form von runden Scheiben (Durchmesser etwa 12 mm) vor, sodass der Querschnitt der Probe bei Drehung konstant bleibt.

³Die Wechselwirkung von Projektil und Oberflächenatomen wurde durch ein modifi-

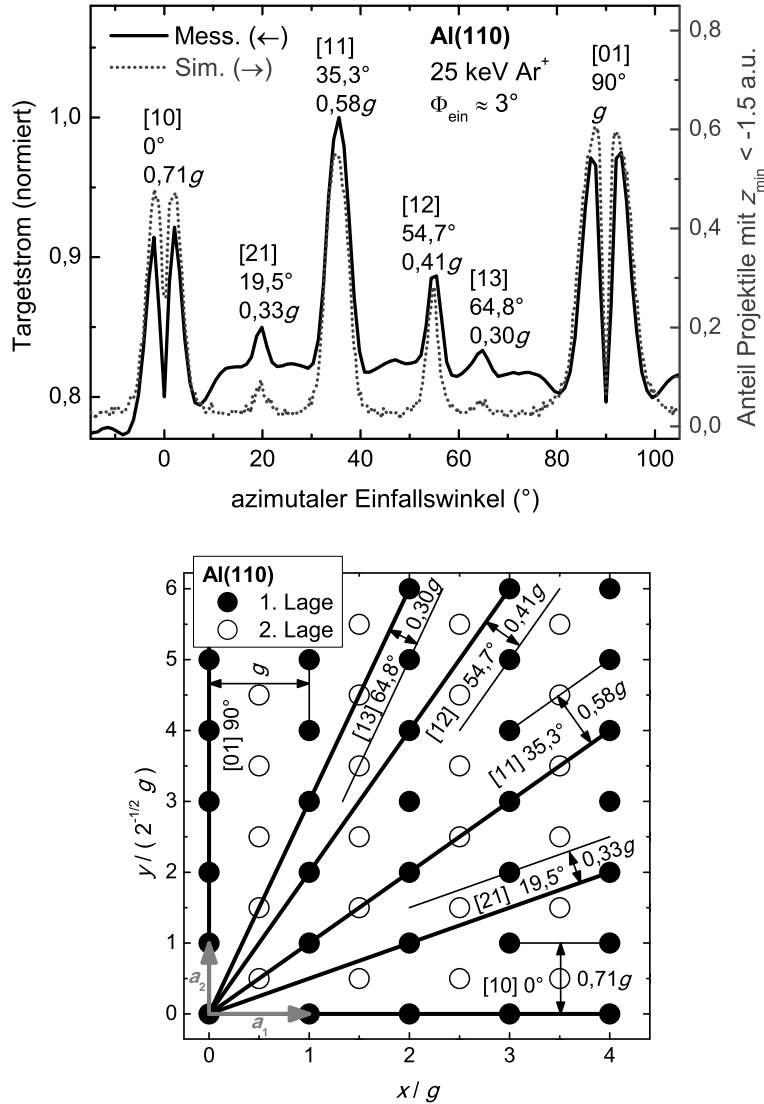


Abbildung 3.2: Oben: Vergleich einer gemessenen (durchgezogene schwarze Kurve) Targetstromkurve für die Streuung von 25 keV Ar^+ unter $\Phi_{\text{ein}} \approx 3^\circ$ an Al(110) mit simulierten Anteilen von Projektilen, die tiefer als $z_{\text{min}} = -1.5$ a.u. unter die oberste Atomlage eindringen (gepunktete graue Kurve). Maxima sind mit Indizes niedrig-indizierter Richtungen der Oberfläche, azimutalen Winkeln und Kanalbreiten bezeichnet. Unten: Geometrische Struktur der ersten beiden Lagen (Atome der ersten/zweiten Lage: volle/offene Kreise) von Al(110) in Einheiten der Gitterkonstante g . Niedrig-indizierte Richtungen sind mit Indizes bezüglich der eingezeichneten Grundvektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 , azimutalen Winkeln und Kanalbreiten bezeichnet.

trische Struktur der ersten zwei Lagen der Al(110)-Oberfläche dargestellt und niedrig-indizierte Richtungen mit Indizes bezüglich der eingezeichneten Grundvektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 , azimuthalen Winkeln und Kanalbreiten (ausgedrückt in Vielfachen der Gitterkonstante $g = 4,05 \text{ \AA} = 7,65 \text{ a.u.}$ [161]) bezeichnet. Der Vergleich mit der geometrischen Struktur ergibt, dass sich die Maxima in den Targetstromkurven eindeutig niedrig-indizierten Richtungen zuordnen lassen, wobei breitere Kanäle aufgrund der erhöhten Eindringwahrscheinlichkeit stärker in Erscheinung treten. Die Einbrüche in den Peaks der beiden Hauptkanäle [10] und [01] sind auf Atome der zweiten Lage zurückzuführen, die mittig in den Kanälen sitzen und das Eindringen erschweren. Durch die Verwendung von leichteren Projektilen (H, He) lässt sich die Auflösung höher indizierter Richtungen aufgrund des schwächeren Wechselwirkungspotentials mit der Oberfläche und der höheren Geschwindigkeit der Projektilen (intensivere Elektronenemission) noch deutlich steigern. Anhand von Targetstromkurven lässt sich die azimuthale Ausrichtung von Targetoberflächen gezielt kontrollieren.

Die bevorzugte Elektronenemission bei axialer Oberflächengitterführung findet unter dem Namen „Ionenstrahl-Triangulation“ Anwendung beim Studium der Struktur von Oberflächen und ultradünnen Schichten [3, 134]. Die Methode wird kontinuierlich weiterentwickelt. Dabei werden Ansätze zur direkten Vermessung der Häufigkeitsverteilung der emittierten Elektronen, zur Ausnutzung von Regenbögen und Atom-/Molekülbeugungs-Effekten bei Streuung entlang niedrig-indizierter Richtungen und zur Verbesserung entsprechender Computersimulationen verfolgt [135–145, 156, 162].

Streuverteilungen

Ein weiteres sehr empfindliches Verfahren zur Überwachung der Oberflächenqualität bietet das Studium von polaren Winkelverteilungen streifend entlang hoch-indizierter Richtungen gestreuter Projektilen. Solche Streuverteilungen zeigen eine ausgeprägte Sensitivität auf die Targettemperatur und auf Oberflächendefekte wie Stufenkanten oder Inseln [3, 133]. Aus Breite und Flankenverlauf der Streuverteilungen lassen sich mittlere thermische Auslenkungen der Oberflächenatome in Richtung der Oberflächennormalen, mittlere Terrassenbreiten und Inseldichten bestimmen. So führen z. B. Abwärtsstufen zu einem charakteristischen Fuß der Streuverteilung auf der Seite kleinerer Winkel, während Aufwärtsstufen eine ausgeprägte Flanke zu höheren Streuwinkeln hin bewirken. Nach Präparation des Targets ergibt sich eine Streuverteilung ohne Strukturen an den Flanken, deren Breite im Wesentlichen durch die thermische Auslenkung der Targetatome und das

ziertes Molière-Potential von D. J. O'Connor und J. P. Biersack [159] (siehe Abschnitt 4.1) beschrieben. Korrelierte thermische Auslenkungen der Targetatome wurden im Rahmen des Debye-Modells für Debye-Temperaturen von D. P. Jackson [160] berücksichtigt (siehe Abschnitte 3.3 und 7.3).

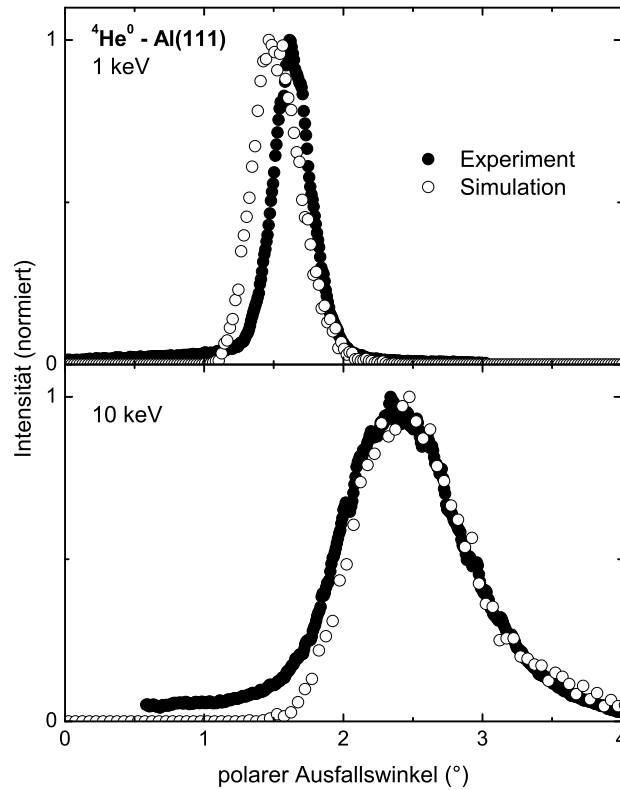


Abbildung 3.3: Vergleich gemessener (volle Kreise) und simulierter (offene Kreise) Streuungen für die Streuung von 1 keV und 10 keV $^4\text{He}^0$ an Al(111). Für Details bezüglich der Simulationen wird auf die Beschreibung im Text und Abschnitt 7.3 verwiesen.

Wechselwirkungspotential von Projektil und Oberfläche (Abstand der dichtesten Annäherung) bestimmt wird.

Auf der rechten Seite der Abbildung 3.1 sind polare Streuverteilungen für die Streuung von atomaren Projektilen entlang hoch-indizierten Richtungen einer unpräparierten Al(111)-Oberfläche und für wohlpräparierte Al(111)-, Be(0001)- und LiF(100)-Oberflächen gezeigt. Für die unpräparierte Oberfläche ergibt sich eine sehr breite Verteilung mit ausgeprägten Flanken. Man beachte, dass Streuverteilungen für kleinere Streuwinkel Φ_{Streu} als dem Einfallswinkel Φ_{ein} aufgrund einer Abschattung durch das Target abgeschnitten werden, was den scharfen Abfall der Flanke hin zu kleinen Streuwinkeln erklärt. Die Streuverteilungen nach Abschluss der Präparation der Oberflächen sind deutlich schmäler und zeigen nur noch schwache Strukturen an ihren Flanken. Abbildung 3.3 zeigt einen Vergleich zweier an der präparierten Al(111)-Oberfläche gemessenen Streuverteilungen für 1 keV und 10 keV $^4\text{He}^0$ mit dreidimensionalen klassischen Trajektorienimulationen für eine defektfreie Oberfläche bei Raumtemperatur. Für Details bezüglich der

Simulationen wird auf Abschnitt 7.3 verwiesen. Die nahezu perfekte Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation belegt die hohe Qualität der verwendeten Al(111)-Oberfläche.⁴ Neben den polaren Streuverteilungen können auch Umladungseffekte von Atomen in harten Stößen mit Oberflächendefekten, die zum Teil bis zu Wahrscheinlichkeiten von $\sim 10^{-3}$ pro Trajektorie definiert gemessen werden können, zur Charakterisierung der Oberflächenqualität verwendet werden (siehe Kapitel 10).

3.2 Elektronische Struktur

Die elektronische Struktur der Oberfläche spielt eine zentrale Rolle für das Verständnis von Ladungstransferprozessen zwischen Atomen/Molekülen und Festkörperoberflächen (siehe Abschnitt 5). Deshalb werden im Folgenden die elektronischen Eigenschaften der verwendeten Oberflächen vorgestellt.

Die in dieser Arbeit untersuchten Metalloberflächen lassen sich in drei Kategorien einteilen. Zunächst wird mit Aluminium ein prototypisches Jellium-Metall verwendet. Dabei stellt nicht nur die Jellium-Metalloberfläche selbst, sondern auch der Vergleich der Wechselwirkung von atomaren Projektilen mit verschiedenen Flächen ein und desselben Elements (Al(111), Al(100), Al(110)), einen wesentlichen Aspekt der Arbeit dar. Der Einfluss einer komplexeren Bandstruktur jenseits des Jellium-Modells wird für Be(0001) studiert, eine Oberfläche, die sich durch eine stark ausgeprägte projizierte Bandlücke mit einem Oberflächenzustandskontinuum auszeichnet. Diese Untersuchungen stellen zum Teil eine Fortsetzung der Analysen der Diplomarbeit des Autors [108] an Metalloberflächen mit einer weniger ausgeprägten projizierten Bandlücke (Ag(111) und Cu(111)) dar. Als Modellsysteme für ferromagnetische Oberflächen wurden Ni(110) und Fe(110) ausgewählt. Dabei soll der Einfluss der Spinpolarisation des Targets auf Elektronentransferprozesse thematisiert werden. Die Alkalihalogenidoberfläche LiF(100) mit ihrem Ionengitter und der stark ausgeprägten Bandlücke steht mit ihren elektronischen Eigenschaften in diametralem Gegensatz zu den Metalloberflächen. Dies hat deutliche Konsequenzen auf die Wechselwirkung mit Atomen/Ionen und Molekülen. Die Diskussion der elektronischen Struktur der verwendeten Oberflächen wird mit einer Beschreibung des Messverfahrens zur Bestimmung der Austrittsarbeit abgeschlossen.

3.2.1 Jellium-Oberflächen: Al(111), Al(100), Al(110)

Eine wesentliche Grundlage für das Verständnis der elektronischen Struktur von Metallen bildet das Modell des freien Elektronengases [132, 161, 163–165]. In diesem Modell wird die Ladungsdichte der Atomrümpfe durch eine

⁴Die leichten relativen Verschiebungen der Maxima der Verteilungen sind auf kleine Abweichungen der Einfallswinkel zurückzuführen. Diese beeinflussen die Form der Verteilungen nur unwesentlich (siehe z. B. Abbildung 4.2).

über den Kristall gemittelte Ladungsdichte ersetzt. Dadurch bildet sich ein Potentialtopf der Tiefe V_0 in dem sich die Elektronen (im Modell) frei, d.h. ohne untereinander wechselzuwirken, bewegen. Die Oberfläche des Kristalls wird durch eine Potentialstufe beschrieben, die sich einen halben Interlagenabstand vor der letzten Lage der Oberflächenatome an der sog. Jellium-Kante befindet. Im Festkörper (kubisch, Volumen $V = L^3$) bilden sich ebene Wellen:

$$\Psi_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp i\vec{k} \cdot \vec{r}$$

mit

$$\vec{k} = \vec{n} \left(\frac{2\pi}{L} \right) \quad ; \quad n_j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad ; \quad j = 1, 2, 3$$

bei Born- von Karman- Randbedingungen (periodische Randbedingungen). Die Energien E dieser Zustände (bezogen auf den Bandboden V_0) und die Zustandsdichte $D(E)$ sind durch

$$E = \frac{k^2}{2} \quad ; \quad D(E) = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \sqrt{E}$$

gegeben. Bei einer Temperatur $T = 0$ sind die Zustände bis zur Fermi-Energie $E_F = k_F^2/2$ (k_F : Fermi-Wellenvektor/Impuls) besetzt, für $T > 0$ ist die Besetzungswahrscheinlichkeit $f(E, T)$ durch die Fermi-Dirac-Verteilung gegeben:

$$f(E, T) = \frac{1}{\exp [(E - E_F)/(k_B T)] + 1} \quad ; \quad E_F = \frac{1}{2} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad ,$$

(n : Elektronendichte, k_B : Boltzmann-Konstante). Die besetzten Zustände bilden im Impuls(k)-Raum eine Kugel, die sog. Fermi-Kugel. Die Festkörperwellenfunktionen werden am Ort der Potentialstufe an senkrecht zur Oberfläche exponentiell abfallende Wellenfunktionen stetig differenzierbar angeschlossen.

Ein Metall, dessen elektronische Struktur dem Modell freier Elektronen sehr nahe kommt, ist Aluminium („... a textbook example of a nearly free electron metal ...“ [166]) [167]. Die Dichte der Leitungselektronen beträgt $n = 0,0268$ a.u., woraus sich im Modell freier Elektronen mit $E_F = 11,7$ eV eine Fermi-Energie nahe am experimentellen Wert ($10,6 \pm 0,2$) eV [166] ergibt. Die Bandstruktur des Aluminiums entspricht nahezu der Bandstruktur eines freien Elektronengases mit einer effektiven Masse von $m^* \approx 1,1$. Durch Einbeziehung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung mit den zugehörigen Austausch- und Korrelationseffekten im Rahmen einer lokalen Dichtefunktionaltheorie kann das Modell freier Elektronen auf das sog. Jellium-Modell erweitert werden. Aufgrund der einfachen elektronischen Struktur ist das Verständnis der Wechselwirkung von Atomen/Ionen mit Festkörperoberflächen für Jellium-Metalle relativ weit entwickelt.

Oberfläche	W (eV)	E_F (eV)	Eigenschaften
Al(111)	$4,28 \pm 0,04$ ^(a)	$10,6 \pm 0,2$ ^(f)	Jellium-Metall
Al(100)	$4,40 \pm 0,04$ ^{*,(b)}		
Al(110)	$4,21 \pm 0,09$ ^(a)		
Be(0001)	$5,2 \pm 0,2$ ^{*,(c)}	$11,1 \pm 0,1$ ^(g)	projizierte Bandlücke
Ni(110)	$4,61 \pm 0,04$ ^{*,(d)}	$8,8 \pm 0,2$ ^(h)	ferromagnetisch
Fe(110)	$5,05 \pm 0,04$ ^{*,(e)}	$8,15 \pm 0,20$ ⁽ⁱ⁾ ; $7,5$ ^(j)	

Tabelle 3.2: Parameter der elektronischen Struktur der verwendeten Metalloberflächen. W : Austrittsarbeit; E_F : Fermi-Energie bezogen auf den Bandboden V_0 ; *: eigene Messung nach Fowler [168] (siehe Abschnitt 3.2.5); (a): [3, 169]; (b): konsistent mit [169, 170]; (c): konsistent mit [171]; (d): konsistent mit [169, 172]; (e): konsistent mit [173, 174]; (f): [166]; (g): [175]; (h): [176, 177]; (i): [177, 178]; (j): [177, 179].

In Tabelle 3.2 sind wichtige Parameter der elektronischen Struktur wie Austrittsarbeiten W und Fermi-Energien E_F (bezogen auf den Bandboden V_0) der verwendeten Metalloberflächen zusammengestellt. Es fällt auf, dass die relativen Austrittsarbeiten der Al-Flächen nicht dem Smoluchowski-Model [180] folgen, welches die Anisotropie der Austrittsarbeit einer Glättung der Elektronendichte an der Oberfläche zuschreibt und für viele fcc-Metalle einen Anstieg von W in der Reihenfolge (110) \rightarrow (100) \rightarrow (111) entsprechend der Packungsdichte der obersten Atomlage korrekt vorhersagt [181]. Diese Anomalie wird dem im Vergleich zu anderen fcc-Metalloberflächen erhöhten p -Charakter der Zustandsdichte an der Fermi-Energie zugeschrieben [181].

3.2.2 Oberfläche mit projizierter Bandlücke: Be(0001)

Das Jellium-Modell bzw. das Modell des freien Elektronengases lassen keine an der Oberfläche lokalisierten Zustände (abgesehen von Bildladungspotential-Zuständen) zu. Berücksichtigt man jedoch die Periodizität des Kristallpotentials, so kommt es zur Bildung von Energielücken in der Bandstruktur in denen an der Oberfläche lokalisierte Zustände, sog. intrinsische Oberflächen-Zustände oder Shockley-Zustände, auftreten können [132, 163, 182, 183]. Diese propagieren längs der Oberfläche und fallen sowohl in den Festkörper als auch ins Vakuum hinein exponentiell ab. Die Dispersion dieses 2D-Oberflächenzustandskontinuums ist durch

$$E = E_{SS} + \frac{\vec{k}_{||}^2}{2m_{SS}^*} \quad (3.1)$$

(E_{SS} : Energie des Oberflächenzustands-Bandbodens, $\vec{k}_{||}$: Wellenvektor parallel zur Oberfläche ($\vec{k} = (\vec{k}_{||}, k_{\perp})$), m_{SS}^* : effektive Masse) gegeben.

Oberfläche	projizierte Bandlücke an $\bar{\Gamma}$ (eV)	E_{SS} (eV)	m_{SS}^* (a.u.)
Cu(111)	$-0,9 \pm 0,2$ bis $4,25$ ^(a)	$-0,39$ ^(b)	$0,42$ ^(c)
Be(0001)	$-4,8$ bis $1,4$ ^(d)	$-2,8 \pm 0,1$ ^(e)	$1,5$ ^(f)

Tabelle 3.3: Parameter der auf die Oberflächen-Brillouin-Zone projizierten elektronischen Struktur für Cu(111) und Be(0001). E_{SS} (m_{SS}^*): Energie des Bandbodens (effektive Masse) des Oberflächenzustands. Alle Energien bezogen auf Fermi-Niveau E_{F} . (a): [183, 188]; (b): [184]; (c): [184, 186]; (d): [175, 183]; (e): [185, 189]; (f): [185, 189].

Neben diesen, aus der durch die Oberfläche gebrochenen Translationsinvarianz zusammen mit dem periodischen Kristallpotential resultierenden an der Festkörperseite lokalisierten intrinsischen Oberflächenzuständen, gibt es noch weitere an der Vakuumseite der Oberfläche lokalisierte sog. Bildpotential-Zustände. Die Elektronen dieser Zustände sind durch ihr Bildladungspotential vor der Metalloberfläche auf der Vakuumseite und die Oberflächenbarriere auf der Festkörperseite in einem Bereich von einigen atomaren Einheiten lokalisiert. Ihre Dispersion ist analog zu (3.1), und sie treten in der Nähe des Vakuumniveaus auf.

Abbildung 3.4 zeigt die entlang k_{\perp} auf die Oberflächen-Brillouin-Zone projizierten Bandstrukturen von Cu(111) und Be(0001) [175, 183–190]. Sie weisen um den $\bar{\Gamma}$ -Punkt (Zentrum der Oberflächen-Brillouin-Zone) eine sog. projizierte Bandlücke auf, in der jeweils ein intrinsisches (Shockley-) Oberflächenzustandskontinuum lokalisiert ist. In dieser Arbeit wird im Wesentlichen die Be(0001)-Oberfläche von Bedeutung sein. Trotzdem wird die Cu(111)-Oberfläche hier angeführt, da sie im Gegensatz zu Be(0001) als Modellsystem für die Wechselwirkung von Atomen/Ionen mit Metalloberflächen mit projizierter Bandlücke und Oberflächenzustand gut untersucht ist [3, 4] und Daten aus der Arbeitsgruppe für Vergleiche zur Verfügung stehen [106, 108]. In Tabelle 3.3 sind einige Parameter der elektronischen Struktur der beiden Oberflächen zusammengestellt. Weitere Parameter sind in Tabelle 3.2 zu finden. Die projizierten Bandlücken der beiden Oberflächen reichen von Energien unterhalb der Fermi-Energie E_{F} bis deutlich über E_{F} . Elektronen innerhalb dieses Energiebereichs können entlang der Oberflächennormale nicht in den Festkörper eindringen und werden reflektiert. Der daraus resultierende unterdrückende Einfluss der Bandstruktur auf den resonanten Ladungstransfer [3, 4] wird in späteren Abschnitten dieser Arbeit vertieft. Die Be(0001)-Oberfläche wurde für die Studien dieser Arbeit ausgewählt, da ihre projizierte Bandlücke im Energiebereich nahe E_{F} und ihr Oberflächenzustand im Vergleich zu Cu(111) erheblich stärker ausgeprägt sind, und somit deutlichere Effekte auf den resonanten Ladungstransfer und auf Auger-Prozesse [191] zu erwarten sind.

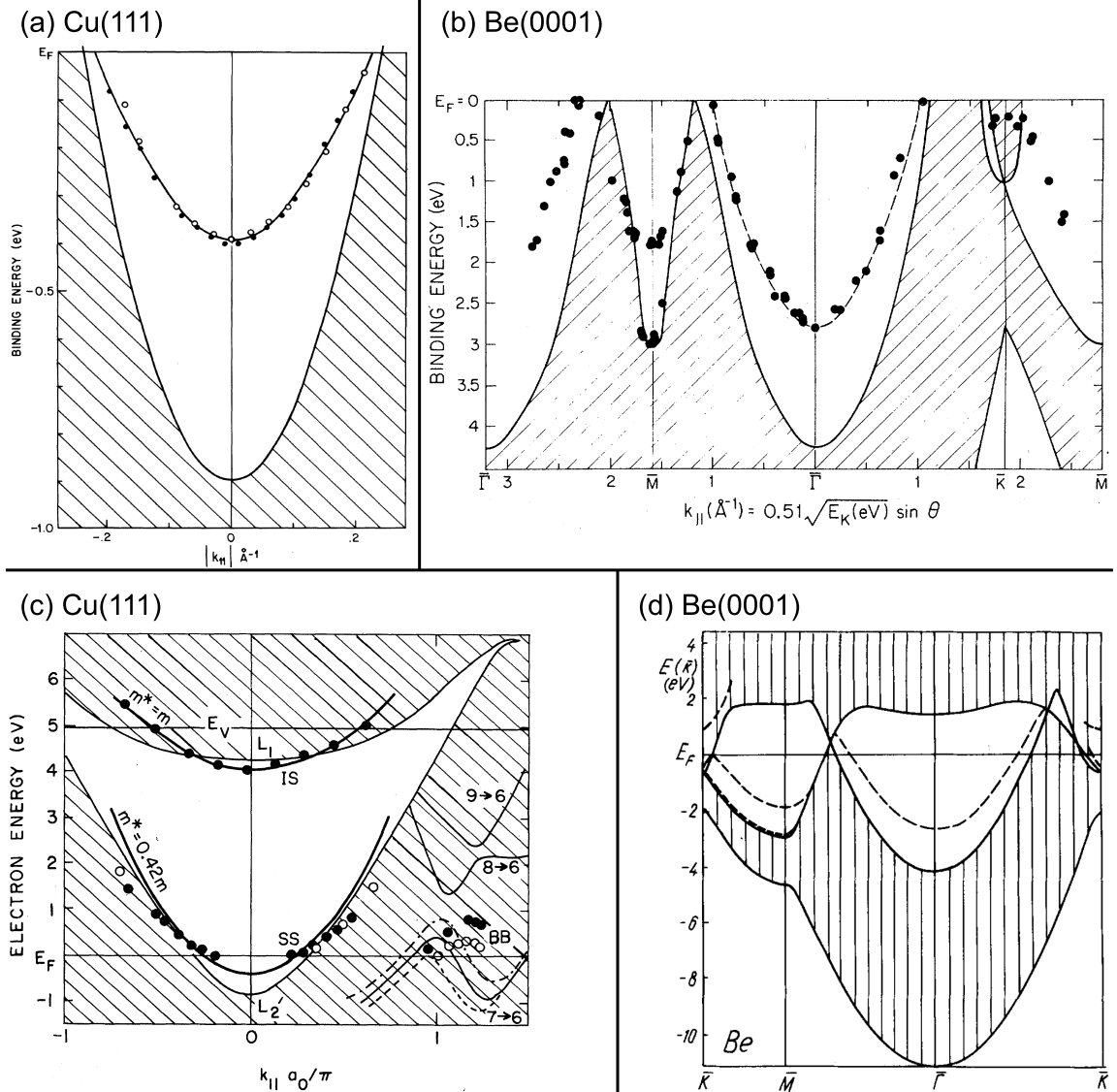


Abbildung 3.4: Entlang k_{\perp} auf die Oberflächen-Brillouin-Zone projizierte Bandstrukturen der Cu(111)- und der Be(0001)-Oberfläche; Fermi-Energie E_F , Vakuumniveau E_V , intrinsischer Oberflächenzustand SS, Bildpotentialzustand IS, schraffierte Bereiche: Bulkzustände. Quellen: (a): [184]; (b): [185]; (c): [186]; (d): [187].

3.2.3 Ferromagnetische Oberflächen: Ni(110), Fe(110)

Ni(110) und Fe(110) dienen in dieser Arbeit als Modellsysteme für spinpolarisierte Oberflächen. Im Folgenden sollen die für die Untersuchungen relevanten Eigenschaften der Oberflächen zusammengestellt werden. Für eine Einführung in den Ferromagnetismus der 3d-Metalle Ni, Co und Fe, der auf der Austauschwechselwirkung zwischen den 3d-Elektronen beruht, wird auf einschlägige Fachliteratur verwiesen [132, 161, 164, 165, 192]. Eine weitergehende Diskussion der zum Teil scheinbar widersprüchlichen experimentellen Ergebnisse zum Oberflächenmagnetismus von Nickel und Eisen erfolgt in Kapitel 9 und im Teil III der Arbeit.

Die magnetische Ordnung einer Oberfläche kann in Form einer Spinpolarisation

$$P_S = \frac{n^+ - n^-}{n^+ + n^-}$$

ausgedrückt werden. n^\pm bezeichnet dabei die Zahl von Majoritäts(+)- und Minoritäts(-)-Elektronen, welche durch Integration der spinaufgelösten lokalen Zustandsdichte (LDOS, local density of states) über den relevanten⁵ Raum- und Energiebereich bestimmt werden kann. Berechnete lagenprojizierte ℓ -abhängige lokale Zustandsdichten eines siebenlagigen Ni(100)-Films für (a) Majoritäts- und (b) Minoritäts-Spins sind in Abbildung 3.5 gezeigt.⁶ Die Zustandsdichte in der obersten Atomlage (S) und im Innern des Films (S - 1, S - 2) wird durch d -Elektronen dominiert. Nahe des Fermi-Niveaus liegt eine hohe negative Spinpolarisation $P_S(E_F) \approx -1$ vor, die durch Photoemissions-Experimente mit Spin-sensitivem Elektronennachweis [196] belegt ist. Diese ist in der Vakuumregion vor der Oberfläche durch steigende Beiträge der delokalisierten s,p -Elektronen mit nahezu parabolischer Zustandsdichte deutlich reduziert. Die s,p -Elektronen sind negativ polarisiert. Bei Annäherung an die Oberfläche findet man deshalb für die über das Valenzband gemittelte Spinpolarisation $\langle P_S \rangle$ zunächst eine negative Polarisation. Anschließend kommt es aufgrund der Zunahme des Beitrages der positiv polarisierten lokalisierten d -Elektronen zu einem Vorzeichenwechsel und $\langle P_S \rangle$ wird positiv.

In Tabelle 3.4 sind Curie-Temperaturen und Spinpolarisationen für die Nickel- und Eisenoberflächen zusammengestellt. Für Fe(110) ist die Spinpolarisation am Fermi-Niveau deutlich kleiner, die über das Valenzband gemittelte Spinpolarisation jedoch erheblich größer als für Ni(110) [195, 199–204]. Des Weiteren findet bei Annäherung an die Oberfläche kein Vorzeichenwechsel von $\langle P_S \rangle$ statt [195]. Weitere Parameter der elektronischen Struktur von

⁵von der jeweiligen Fragestellung abhängigen

⁶Eine entsprechende Darstellung inklusive der Vakuumregion liegt für Ni(110) nicht vor. Aufgrund der Ähnlichkeit der elektronischen Eigenschaften für die oberste Atomlage von Ni(110), Ni(100) und Ni(111) [193–195] sind aber keine qualitativen Unterschiede zu erwarten.

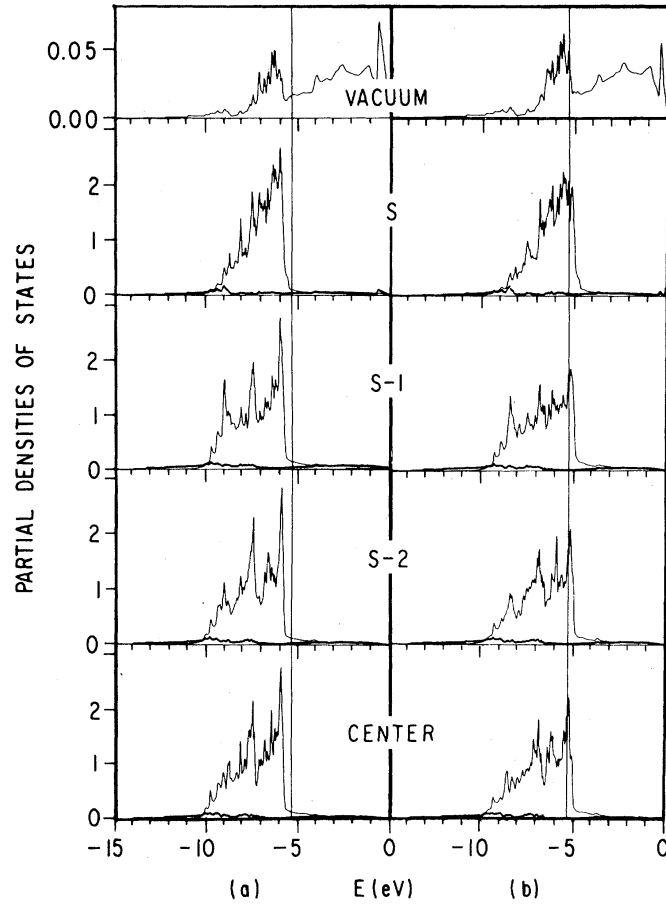


Abbildung 3.5: Berechnete lagenprojizierte ℓ -abhängige lokale Zustandsdichte (Einheit: Anzahl der Elektronen pro eV und Spin) eines siebenlagigen Ni(100)-Films für (a) Majoritäts- und (b) Minoritäts-Spins. Kurven mit niedrigen (höheren und strukturierten) Zustandsdichten zeigen s - und p - (d -) Beiträge. Vertikale Linie bei $-5,37$ eV: Fermi-Niveau; VACUUM: Vakuumregion, Bereich außerhalb der Vakuum-Grenze $2,3512$ a.u. vor der obersten Atomlage; S, S-1, S-2: erste, zweite, dritte Lage; CENTER: Mitte des Films. Quelle: [193].

Ni(110) und Fe(110) sind in Tabelle 3.2 angegeben.

Oberfläche	T_C (K)	$\langle P_S^{\text{Bulk}} \rangle$	$\langle P_S^{1. \text{ Lage}} \rangle$	$\langle P_S^{\text{Vakuum}} \rangle$	$P_S^{\text{Oberfläche}}(E_F)$
Ni(110)	627 (a)	6% (b)	7% (c)	-3% (d)	$(-94 \pm 12)\%$ (e)
Fe(110)	1043 (a)	28% (f)	33% (g)	4% (h)	-40% (i)

Tabelle 3.4: Zusammenstellung magnetischer Eigenschaften der Ni(110)- und Fe(110)-Oberfläche. T_C : Curie-Temperatur; $\langle P_S^{\text{Bulk}} \rangle$: Experimentell (aus Sättigungsmagnetisierung, Bahnmomente subtrahiert) und theoretisch in guter Übereinstimmung bestimmte über das Valenzband gemittelte Spinpolarisation für den Bulk; $\langle P_S^{1. \text{ Lage}} \rangle$: Theoretische über das Valenzband gemittelte Spinpolarisation für die oberste Atomlage; $\langle P_S^{\text{Vakuum}} \rangle$: Theoretische über das Valenzband gemittelte Spinpolarisation für die Vakuum-Region einen Interlagenabstand vor der obersten Atomlage; $P_S^{\text{Oberfläche}}(E_F)$: Spinpolarisation an der Fermi-Kante aus Photoemissions-Messungen mit Spin-sensitivem Elektronennachweis [197]. (a): [161, 198]; (b): [193–195, 199]; (c): [193–195]; (d): [193, 195] [Der Wert für Ni(110) wurde aus Werten für Ni(100) und Ni(111) abgeschätzt, die auf $(\pm 1\%)$ übereinstimmen. Dies scheint gerechtfertigt, da die Polarisationen für Ni(100) und Ni(111) für die oberste Lage ebenfalls gut $(\pm 1\%)$ mit dem entsprechenden Wert für Ni(110) zusammenfallen.]; (e): [196, 200]; (f): [195, 199, 201]; (g): [195, 201]; (h): [195]; (i): [195, 200, 202–204] [Der Wert für Fe(110) wurde aus direkten Messungen für Fe(100), einem Vergleich von Messungen der Polarisation von Sekundärelektronen für Fe(110) und Fe(100) und theoretischen Ergebnissen abgeschätzt.].

3.2.4 Isolatoroberfläche: LiF(100)

Die elektronische Struktur der Alkalihalogenidoberfläche LiF(100) [205–209] zeichnet sich durch ein schmales Valenzband ($F^- 2p$) mit stark lokalisierten Elektronen bei $-16 \text{ eV} \leq E \leq -12 \text{ eV}$ (Energien bezogen aufs Vakuumniveau)⁷, eine negative Elektronenaffinität von etwa -2 eV und eine selbst für Isolatoren sehr große Bandlücke von etwa 14 eV aus. Weitere (Rumpf-)Energieniveaus liegen mit etwa -38 eV ($F^- 2s$) und -64 eV ($Li^+ 1s$) in einem für diese Arbeit irrelevanten Bereich weit entfernt von unbesetzten elektronischen Niveaus der untersuchten Ionen. Eine schematische Darstellung der Bandstruktur ist in Abbildung 3.6 gezeigt.

Des Weiteren sind elektronische Anregungen von LiF(100) skizziert. Neben der excitonischen Anregung (Anregungsenergie etwa 10 eV) [210–215] findet man auch eine trionische Anregung (Anregungsenergie etwa $12,6 \text{ eV}$) im Bereich der Bandlücke [215–220]. Beim Trion handelt es sich um eine Anregung der geladenen $LiF(100)^+$ -Oberfläche, einen stabilen gebundenen Drei-Teilchen-Komplex aus einem Exciton und einem zusätzlichen Loch. Aufgrund der positiven Ladung des Trions muss die Bindungsenergie auf die zweite Ionisierungsenergie der LiF-Oberfläche bezogen werden, was erklärt, weshalb das Trion trotz seiner hohen Anregungsenergie gebunden ist. Für eine ausführlichere Übersicht über excitonische und trionische Anregungen

⁷Die Unsicherheiten für die in diesem Abschnitt 3.2.4 angegebenen Energien betragen etwa $\pm 1 \text{ eV}$.

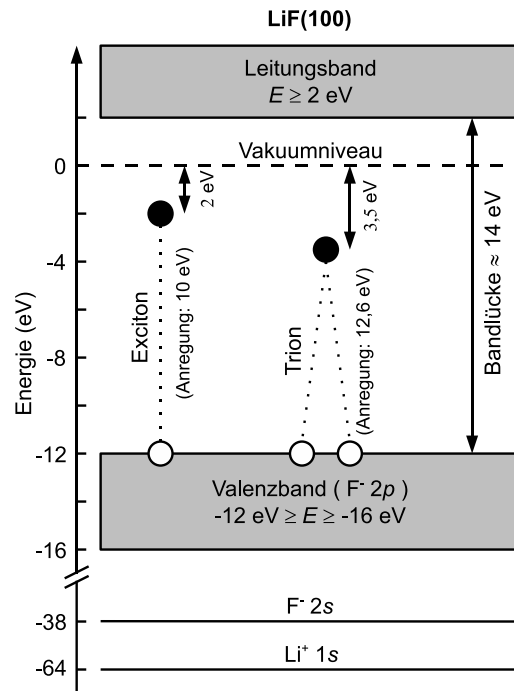


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Bandstruktur von LiF(100) [205–209], einer excitonischen [210–215] und einer trionischen Anregung [215–220].

von LiF(100) wird auf [215] verwiesen. Die ausgeprägten Unterschiede der elektronischen Struktur von LiF(100) und den Metalloberflächen spiegeln sich in der Wechselwirkung mit Atomen, Molekülen und deren Ionen deutlich wider.

3.2.5 Messung der Austrittsarbeit

Die Wechselwirkung von Atomen und Molekülen mit Metalloberflächen wird zu einem wesentlichen Teil durch die relative Lage von Fermi-Niveau und atomaren/molekularen elektronischen Zuständen bestimmt (siehe Kapitel 5). Deshalb ist die Kontrolle der Austrittsarbeit W der Oberflächen hier von großer Bedeutung. Des Weiteren stellt sie aufgrund ihrer Sensitivität auf Verunreinigungen und morphologische Eigenschaften von Oberflächen [131, 132, 180] ein empfindliches Mass für deren Qualität dar. Im Folgenden wird das Messverfahren zur Bestimmung von Austrittsarbeiten vorgestellt.

Die Bestimmung der Austrittsarbeit W erfolgt durch Photoemission an der Schwelle. Hierzu wird das Licht einer Xe-Hochdrucklampe in einem UV-Gitterspektrometer (Jobin Yvon H10) monochromatisiert und mittels einer MgF-Linse (Brennweite $f = 135$ mm bei einer Wellenlänge von $\lambda = 250$ nm) durch ein MgF-UHV-Fenster auf die Targetoberfläche fokussiert und der

Targetstrom I als Funktion der Energie $h\nu$ der Photonen gemessen. Zur Vermeidung von Einflüssen des Kontaktpotentials zwischen Probe und UHV-Kammer wird das Target auf einige Volt negativ vorgespannt. Die Messung des Targetstroms ($\sim 10^{-11}$ A) erfolgt bei hinreichend gut elektrisch isoliertem Target direkt oder, falls dies nicht gegeben ist, mit dem Elektronenspektrometer. Bei Messung mittels des Elektronenspektrometers wird dieses bei schlechtest möglicher Energieauflösung betrieben und das Target auf eine Dreiecksspannung von typischerweise (-5 ± 2) V gelegt, um eine (vom Energiefenster des Spektrometers unabhängige) realistische dem Targetstrom in guter Näherung proportionale Zählrate zu erhalten. Nach Korrektur der wellenlängenabhängigen Emission bzw. Transmission von Lampe, Gitterspektrometer sowie Linse und Fenster [106] wird die Austrittsarbeit W anhand des Schwellenverhaltens durch eine Anpassung des Targetstroms I als Funktion der Photonenenergie $h\nu$ nach Fowler [168] bestimmt:

$$I(\nu, W, T) \propto (k_B T)^2 F\left(\frac{h\nu - W}{k_B T}\right)$$

$$F(\delta) = \begin{cases} \frac{\pi^2}{6} + \frac{\delta^2}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n \exp(-n\delta)}{n^2} & : \delta \geq 0 \\ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} \exp(n\delta)}{n^2} & : \delta < 0 . \end{cases}$$

Die Theorie von Fowler basiert auf der Sommerfeld'schen Theorie der Metalle (inkl. Fermi-Dirac Statistik) [221] und beinhaltet damit die thermische „Aufweichung“ der Fermi-Kante.⁸

In Abbildung 3.7 (oben) sind typische gemessene Photoemissionswellen (Symbole) für frisch präparierte saubere und O-bedeckte Ni(110)-Oberflächen mit den zugehörigen Anpassungen nach Fowler (Kurven) dargestellt. Mit dieser Methode bestimmte Austrittsarbeiten als Funktion der O₂-Dosis in Langmuir (1 L = 10⁻⁶ Torr s = 1,33 × 10⁻⁶ mbar s; typische verwendete Drücke einige 10⁻⁹ mbar) sind in Abbildung 3.7 (unten) gezeigt (Kreise) und mit Messungen von Austrittsarbeitsänderungen von Masuda *et al.* (Kurve) verglichen. Der Wert für die saubere Fläche⁹ $W = 4,61 \pm 0,04$ eV ist in guter Übereinstimmung mit $W = 4,62 \pm 0,05$ eV von Clauberg *et al.* [172] und weiteren Arbeiten [169]. Ebenso sind die gemessenen Änderungen der

⁸Die Beschreibung von Oberflächen wie Ni(110), Fe(110) und Be(0001) im Rahmen eines freien Elektronengases ist sicherlich kritisch zu hinterfragen. Allerdings stimmen die nach Fowler ermittelten Austrittsarbeiten sehr gut mit dem allgemeineren Ansatz eines quadratischen Schwellengesetzes überein, sodass im Rahmen der systematischen Fehler (Eichung des Gitterspektrometers) keine relevanten Abweichungen aufgrund von Modifikationen des Schwellengesetzes durch Bandstruktureffekte zu erwarten sind.

⁹Den dominanten Beitrag zur Messunsicherheit bildet die Genauigkeit der Eichung und Ansteuerung des Gitterspektrometers.

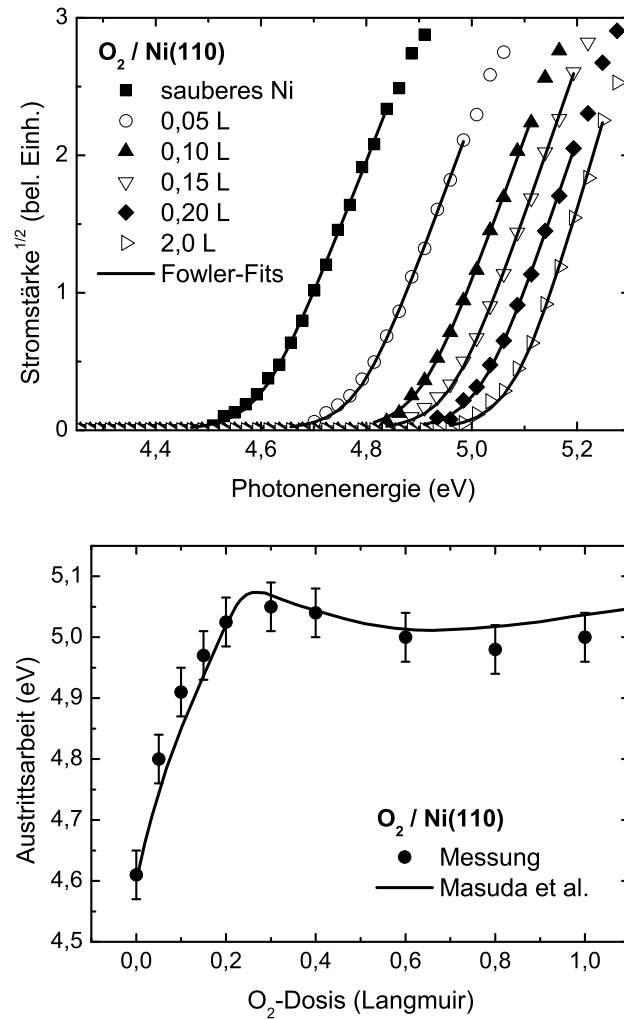


Abbildung 3.7: Messung der Austrittsarbeit für frisch präparierte saubere und O-bedeckte Ni(110)-Oberflächen durch Photoemission an der Schwelle. Oben: Wurzel des mit dem Elektronenspektrometer gemessenen Targetstroms als Funktion der Photonenenergie (wellenlängenabhängige Emission bzw. Transmission von Lampe, Spektrometer sowie Linse und Fenster berücksichtigt) für verschiedene O₂-Dosen (Symbole) mit zugehörigen Anpassungen nach Fowler [168] (Kurven). Unten: Aus Fowler-Fits bestimmte Austrittsarbeiten als Funktion der O₂-Dosis (Kreise). Gemessene Änderung der Austrittsarbeit bei O₂-Adsorption von Masuda *et al.* [222] verschoben um Austrittsarbeit der sauberen Fläche (Kurve, Skala für O₂-Dosis um Faktor 2,5 gestaucht). Für weitere Details siehe Text.

Austrittsarbeit bei O₂-Bedeckung in guter Übereinstimmung mit der Literatur [222, 223] (nach Umskalierung der O₂-Dosis um Faktoren 2–3, was im Rahmen der typischen Unsicherheiten bei Druckmessungen im Bereich von $\sim 10^{-9}$ mbar ist). Weitere Austrittsarbeiten für die in dieser Arbeit verwendeten Metalloberflächen sind in Tabelle 3.2 angegeben.

3.3 Gitterschwingungen

Ein Großteil der Arbeiten zur streifenden Streuung von atomaren und molekularen Projektilen mit Festkörperoberflächen kann in Rahmen der Gitterführungs(Channeling)-Theorie [3, 103] analysiert werden. Dabei wird das Wechselwirkungspotential zwischen Atom und Oberfläche durch Mittlung parallel zur Oberfläche (planare Oberflächengitterführung) oder parallel zu Atomketten der Oberfläche (axiale Oberflächengitterführung) gebildet. Im Grenzfall kleiner Einfallswinkel Φ_{ein} und bei Vernachlässigung der thermischen Auslenkungen der Targetatome (Gitterschwingungen) ist diese Näherung exakt und führt zu eindeutigen nur von den Anfangsbedingungen abhängigen Trajektorien. Details dazu werden in Kapitel 4 diskutiert. Für einen Teil der Systeme dieser Arbeit spielen aber gerade die thermischen Auslenkungen der Targetatome eine zentrale Rolle, denn diese erhöhen die „Rauigkeit“ der Oberfläche und damit die Wahrscheinlichkeit für harte Stöße zwischen Projektil und Targetatomen, die deutliche Konsequenzen auf Trajektorie und Ladungszustand des Projektils haben können (siehe z. B. Abschnitt 10). Deshalb müssen die Gitterschwingungen in den Simulationen dieser Prozesse (siehe Abschnitt 7.3) berücksichtigt werden.

Die Beschreibung der Gitterschwingungen in Streuexperimenten mit Festkörperoberflächen erfolgt i. Allg. im Rahmen des Debye-Modells, das bei Verwendung von effektiven Debyetemperaturen für die Oberfläche¹⁰ im Vergleich zur Größenordnung der sonstigen Unsicherheiten (z. B. bezüglich des Wechselwirkungspotentials) eine sehr gute Näherung darstellt [3, 11, 106, 133, 136, 153, 156, 224–233]. Es haben sich keine Hinweise auf eine Unzulänglichkeit des Debye-Modells für die Bearbeitung der Fragestellungen dieser Arbeit ergeben.¹¹ Für eine grundlegende Einführung des Debye-Modells wird auf einschlägige Fachliteratur [131, 132, 161, 163–165] verwiesen.

Das Debye-Modell wird i. Allg. ohne Korrelationseffekte angewandt. Dies ist z. B. im weit verbreiteten Molekulardynamik-Simulationsprogramm „KALYPSO“ [231] der Fall. Jackson und Barrett haben allerdings gezeigt, dass Korrelationen der Gitterschwingungen, die durch prominente Beträge langwelliger Phononen entstehen, für Channeling-Experimente eine wichtige Rolle spielen können [224, 225]. In der Literatur zur Atom/Ion-Oberflächenwechselwirkung finden sich diesbezüglich sowohl unterstützende [11, 227–229, 232] als auch negierende Aussagen [11, 226, 229, 230]. Im Bereich des Oberflächenchannelings für keV Ionen sind Einflüsse der Korrelationen der Gitterschwingungen bisher kaum untersucht. Obwohl die positive Korrelation der Gitterschwingungen benachbarter Targetatome (siehe unten) die

¹⁰Die Amplituden der Gitterschwingungen senkrecht zur Oberfläche sind aufgrund der fehlenden nächsten Atomlage i. Allg. erhöht und weisen anharmonische Beiträge auf.

¹¹Siehe z. B. die sehr gute Übereinstimmung von gemessenen und simulierten Streuverteilungen in Abbildung 3.3, deren Form im Wesentlichen aus den Gitterschwingungen resultiert, und die Analysen im Teil II der Arbeit.

Oberfläche effektiv glättet und die Vibrationsamplituden damit scheinbar verringert [225], kann dieser Effekt, wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt, auch scheinbar verstärkte Temperatureffekte, wie z. B. Verbreiterungen von Streuverteilungen, bewirken. Diese Effekte sind allerdings häufig vernachlässigbar (siehe Abschnitt 7.3). In den Analysen der auf Gitterschwingungen sensitiven Experimente dieser Arbeit (insbesondere Abschnitt 10) werden Korrelationen berücksichtigt.

Thermische Auslenkungen $u_\alpha(\vec{r}, t)$ der Targetatome (mittlere Position \vec{r} , Zeit t) entlang der Richtung α ($= x, y, z$) und ihre Korrelationen werden im Debye-Modell unter der Annahme der Unabhängigkeit orthogonaler Auslenkungen berechnet. Aufgrund der hohen Geschwindigkeiten von keV Projektilen im Vergleich zur thermischen Bewegung der Gitteratome wird letztere vom Projektil nicht wahrgenommen. Deshalb ist hier die Korrelationsfunktion der Gitteratome zu gleichen Zeiten von Bedeutung $C_T(\vec{r} - \vec{r}') = \langle u_\alpha(\vec{r}) u_\alpha(\vec{r}') \rangle$, die nur noch vom Abstand r der Targetatome abhängt. Für die Temperatur T ist diese durch

$$C_T(\vec{r}) = A \int \left[e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \frac{2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r})}{\exp(\Theta_D k / k_D T) - 1} \right] \frac{d\vec{k}}{k}$$

gegeben [234, 235], wobei $A = 3\hbar^2 / (8\pi M k_B \Theta_D k_D^2)$, k_B die Boltzmann-Konstante, M die Masse eines Targetatoms, Θ_D die Debye-Temperatur, $k_D = (6\pi^2 / V_0)^{1/3}$ der Debye Wellenvektor und V_0 das Volumen der Elementarzelle im Realraum bezeichnen. Nach einigen Umformungen ergibt sich

$$C_T(r) = \frac{4\pi A}{r} \left[\frac{1}{r} (1 - \cos(k_D r)) + \int_0^{k_D} \frac{2 \sin(kr)}{\exp(\Theta_D k / k_D T) - 1} dk \right]. \quad (3.2)$$

Für $r = 0$ erhält man die mittlere quadratische Auslenkung $\langle u_\alpha^2 \rangle$ der Gitteratome in Richtung α zu

$$\langle u_\alpha^2 \rangle = C_T(0) = 4\pi A \left[\frac{1}{2} k_D^2 + \int_0^{k_D} \frac{2k}{\exp(\Theta_D k / k_D T) - 1} dk \right] \quad (3.3)$$

mit dem häufig verwendeten Hochtemperatur-Limes $T \gg \Theta_D$ ¹²

$$C_{T \gg \Theta_D}(0) = \frac{3\hbar^2 T}{M k_B \Theta_D^2}. \quad (3.4)$$

In Abbildung 3.8 ist die nach (3.2) und (3.3) berechnete normierte Korrelationsfunktion $C_T(r)/C_T(0)$ als Funktion des Abstandes für eine Al(100)-Oberfläche bei $T = 300$ K gezeigt. Die Abstände der nächsten (NN), übernächsten (ÜNN), etc. Nachbarn sind durch vertikale Linien markiert. Es

¹²Für $T = 300$ K sind die Abweichungen der rms(root mean square)-Amplituden $\sqrt{\langle u_\alpha^2 \rangle}$ auf Prozent-Niveau.

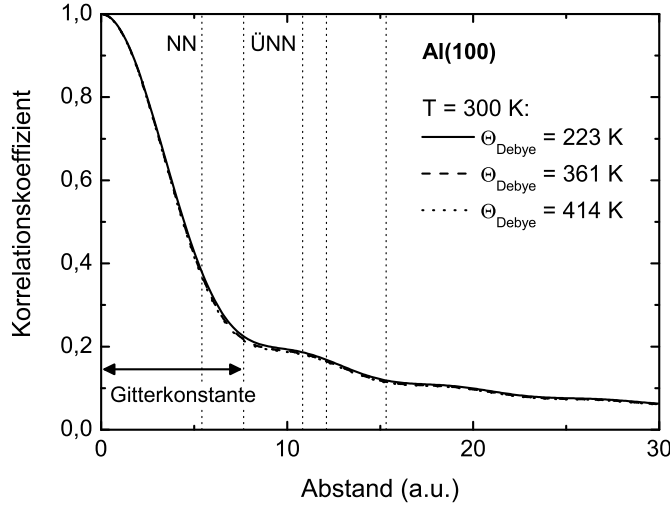


Abbildung 3.8: Normierte Korrelationsfunktion $C_T(r)/C_T(0)$ für thermische Auslenkungen der Gitteratome im Debye-Modell als Funktion des Abstands für Al(100). NN/ÜNN: Abstand der nächsten/übernächsten Nachbarn markiert durch vertikale Linien.

zeigen sich deutliche über viele Wigner-Seitz-Zellen ausgedehnte positive Korrelationen der thermischen Auslenkungen. Ursache für diese ausgeprägte Tendenz einer lokal gleichgerichteten Auslenkung der Targetatome sind die dominanten Beiträge langwelliger Phononen zu den Gitterschwingungen.

Die in dieser Arbeit verwendeten Debye-Temperaturen [160, 161, 236–239] sind in Tabelle 3.5 zusammengestellt. Es werden Debye-Temperaturen für den Bulk Θ_D^{Bulk} und für Gitterschwingungen parallel $\Theta_D^{\text{Oberfläche, parallel}}$ und senkrecht $\Theta_D^{\text{Oberfläche, senkrecht}}$ zur Oberfläche verwendet. Die Oberflächen-Debye-Temperaturen für die senkrechte Komponente sind entsprechend der erhöhten Amplitude der Schwingungen in dieser Richtung am kleinsten. Weitere Erläuterungen zur Einbindung der Gitterschwingungen in die Simulationen und zur Auswirkung der Korrelationen auf die Streuprozesse für atomare Projektile erfolgen im Abschnitt 7.3.1.

Oberfläche	Θ_D^{Bulk} (K)	$\Theta_D^{\text{Oberfläche, parallel}}$ (K)	$\Theta_D^{\text{Oberfläche, senkrecht}}$ (K)
Al(111) ^(a)	414	407	221
Al(100) ^(a)	414	361	223
Al(110) ^(a)	414	293	223
Ni(110) ^(a)	398	286	225
Be(0001) ^(b)	578	433	433
LiF(100) ^(c)	734	400	400
KCl(100) ^(d)	231	146	146

Tabelle 3.5: In dieser Arbeit verwendete Debye-Temperaturen für den Bulk Θ_D^{Bulk} und für Gitterschwingungen parallel $\Theta_D^{\text{Oberfläche, parallel}}$ und senkrecht $\Theta_D^{\text{Oberfläche, senkrecht}}$ zur Oberfläche. (a): [160]; (b): [236]; (c): [161, 237, 238]; (d): [161, 237, 239].

Kapitel 4

Wechselwirkung Projektil-Oberfläche: Potential und Niveaushiftung

In den folgenden beiden Kapiteln 4 und 5 erfolgt eine Einführung in die Grundlagen des Verständnisses der Wechselwirkung von Atomen und Ionen mit Festkörperoberflächen. Viele der vorgestellten Konzepte lassen sich auf Moleküle übertragen, eine diesbezügliche Diskussion erfolgt im Teil IV der Arbeit.

Dieses Kapitel stellt den ersten Teil der Einführung in die grundlegenden Konzepte der Atom/Ion-Oberflächen-Wechselwirkung dar. Es beschäftigt sich mit dem Wechselwirkungspotential zwischen Atomen und Ionen und Oberflächen. Dieses spielt für die Interpretation von Streuexperimenten, wie sie in dieser Arbeit vorgestellt werden, häufig eine zentrale Rolle, wie die folgenden Beispiele verdeutlichen. Ein Teil der Experimente dieser Arbeit untersucht physikalischen Größen durch tomographische Methoden, basierend auf einer Integration der zu bestimmenden Größe entlang von Trajektorien, die variiert werden. In anderen Untersuchungen wird z. B. eine Ladungstransferrate durch Bestimmung von Umladungsabständen untersucht, die indirekt durch Messung der mit der Umladung verbundenen Änderung des Wechselwirkungspotentials ermittelt werden. Solche Wechselwirkungspotentialdifferenzen sind eng mit Verschiebungen atomarer Niveaus verknüpft.

Im Folgenden werden Wechselwirkungspotentiale für Atome und Ionen vor Festkörperoberflächen vorgestellt. Zunächst werden Ansätze basierend auf geschirmten Coulombpotentialen diskutiert und das Konzept der axialen und planaren Oberflächengitterführung (Channeling) eingeführt. Im Anschluss folgt eine kurze Beschreibung von komplexeren Modellen und Analy-

sen von Regenbogenstreuexperimenten entlang niedrig-indizierter Richtungen der Oberfläche, in denen versucht wird, das Wechselwirkungspotential anhand von Messungen einer von den Projektilen abgebildeten Korrugation als Funktion der Energie zu bestimmen. Schließlich werden Potentialansätze für Ionen basierend auf dem klassischen Bildladungspotential bzw. auf Verschiebungen atomarer Niveaus diskutiert.

4.1 Geschirmte Coulombpotentiale

Das Wechselwirkungspotential zweier Atome der Kernladungszahlen Z_1 und Z_2 im Abstand r kann durch ein geschirmtes Coulomb-Potential genähert werden:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2}{r} f\left(\frac{r}{a}\right), \quad (4.1)$$

wobei $f(r/a)$ eine interatomare Abschirmfunktion mit der sog. Abschirmlänge a bezeichnet [3, 5, 11, 103, 159, 240, 241]. I. Allg. wird die Abschirmfunktion $f(r/a)$ durch eine Summe von Exponentialfunktionen

$$f\left(\frac{r}{a}\right) = \sum_i a_i \exp\left(-\frac{b_i r}{a}\right) \quad (4.2)$$

mit Parametern a_i, b_i beschrieben, wobei $\sum a_i = 1$ den korrekten Grenzfall des Coulombpotentials für $r \rightarrow 0$ sicherstellt. Im Rahmen des Thomas-Fermi-Modells leitete Molière den folgenden Satz von Parametern

$$\{a_i\} = \{0,35; 0,55; 0,1\}; \quad \{b_i\} = \{0,3; 1,2; 6\}$$

bei Verwendung der Firsov'schen Abschirmlänge [242]

$$a_F = 0,8854(\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2})^{-2/3}$$

ab (Molière-Potential) [240]. Ziegler *et al.* [241] schlugen mit

$$\begin{aligned} \{a_i\} &= \{0,1818; 0,5099; 0,2802; 0,02817\} \\ \{b_i\} &= \{3,2; 0,9423; 0,4028; 0,2016\} \\ a_u &= 0,8854/(Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23}) \end{aligned}$$

eine universelle Abschirmfunktion und -länge vor, die auf eine Vielzahl von Z_1 - Z_2 -Kombinationen optimiert wurde (ZBL-Potential). Eine verbesserte Abschirmlänge

$$a_{OCB} = [\alpha(\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2}) + \beta]a_F; \quad \alpha = 0,045 \pm 0,003; \quad \beta = 0,54 \pm 0,02$$

für das Molière-Potential wurde von O'Connor und Biersack [159] bestimmt (OCB-Potential).

Für die streifende Streuung von keV Atomen wurde anhand von Experimenten zu Regenbogeneffekten beim Einfall entlang niedrig-indizierter Richtungen der Oberfläche (siehe Abschnitt 4.3) gezeigt, dass das OCB-Potential im Vergleich zu den anderen Ansätzen die beste Näherung darstellt [3, 107, 139, 140, 143, 243–245]. Das ZBL-Potential ist für Energien unterhalb einiger 10 eV in den meisten Fällen deutlich zu repulsiv. Für eine Diskussion der Anwendbarkeit der Wechselwirkungspotentiale für die Analyse von Ionenstreuexperimenten unter steilerem Einfall (LEIS, low energy ion scattering) wird auf [5, 11, 233] verwiesen.

4.2 Oberflächengitterführung (Channeling)

In den hier vorgestellten Experimenten zur streifenden Streuung an Festkörperoberflächen entlang hoch-indizierter Richtungen ist die Wechselwirkung mit den Atomen der Oberfläche aufgrund der extremen Geometrie durch eine große Anzahl von Kleinwinkelstößen gegeben, wie folgende Abschätzung zeigt: Für einen streifenden Einfallswinkel von $\Phi_{\text{ein}} = 1^\circ$ legt das Projektil bei einer Annäherung von 1 a.u. an die Oberfläche eine Strecke von $1 \text{ a.u.} / \tan 1^\circ = 57 \text{ a.u.}$ parallel zur Oberfläche zurück, was etwa dem zehnfachen des Durchmessers einer Elementarzelle entspricht. In der Nähe des Umkehrpunktes (in dieser Arbeit typischerweise 1–3 a.u. vor der obersten Atomlage) ist diese Zahl aufgrund der verlangsamten Bewegung senkrecht zur Oberfläche noch weiter erhöht. D. h., obwohl die Oberfläche aus einem Gitter von Atomen aufgebaut ist, sind die Auswirkungen der Stöße mit einzelnen Targetatomen auf die Trajektorie des Projektils und die Energieüberträge auf die Oberfläche durch binärer Stöße (der sog. nuklearer Energieverlust beträgt weniger als einige eV [3, 104, 214, 246]) gering. Deshalb und aufgrund der Linearität der Newtonschen Bewegungsgleichungen kann das dreidimensionale Wechselwirkungspotential in guter Näherung durch ein parallel zur Oberfläche gemitteltes eindimensionales, nur vom Abstand z zur Oberfläche abhängiges, Kontinuumspotential ersetzt werden. Für den Grenzfall $\Phi_{\text{ein}} \rightarrow 0$ ist dies exakt. Dieses Phänomen wird als planare Oberflächengitterführung bzw. planares Channeling bezeichnet [3, 103]. Für größere Einfallswinkel und höhere Energien (kürzere Trajektorie und/oder dichtere Annäherung an die Oberfläche) bricht diese Näherung zusammen, da die atomare Struktur der Oberfläche und stochastische Effekte der thermischen Auslenkungen der Targetatome zunehmend an Bedeutung gewinnen. Unter welchen Umständen dies relevant wird, hängt von der spezifischen Fragestellung ab. In dieser Arbeit treten beide Fälle auf.

Für ein geschirmtes Coulombpotential V nach (4.1) und (4.2) ist das planare (nur vom Abstand z zur Oberfläche abhängige) Oberflächenpotential

V_{planar} durch

$$\begin{aligned} V_{\text{planar}}(z) &= 2\pi n_s \int_0^\infty dr \, r V(\sqrt{r^2 + z^2}) \\ &= 2\pi n_s Z_1 Z_2 a \sum_i \frac{a_i}{b_i} \exp\left(-\frac{b_i z}{a}\right) \end{aligned}$$

(Zylinderkoordinaten (r, ϕ, z) , z : Koordinate senkrecht zur Oberfläche, n_s : Flächendichte der Oberflächenatome) gegeben [3, 103]. Für die Bewegung entlang niedrig-indizierter Richtung kann ein gemittelttes Potential für die Wechselwirkung mit den einzelnen Atomketten analog definiert werden. Es ergibt sich ein axiales Kettenpotential [3, 103]

$$V_{\text{axial}}(r) = \frac{2Z_1 Z_2}{d} \sum_i a_i K_0\left(b_i \frac{r}{a}\right)$$

(r : Abstand zur Kette, d : Abstand der Atome innerhalb der Kette, K_0 : modifizierte Bessel-Funktion).

Für das Regime der planaren Oberflächengitterführung sind die Bewegungen senkrecht (\perp) und parallel (\parallel) zur Oberfläche entkoppelt:

$$E_{\text{Projektil}} = \left(\frac{1}{2}mv_{\parallel}^2\right) + \left(\frac{1}{2}mv_{\perp}^2 + V_{\text{planar}}\right) = E_{\parallel} + E_{\perp} .$$

Parallel zur Oberfläche bewegt sich das Projektil mit konstanter (Parallel-) Geschwindigkeit v_{\parallel} , nur senkrecht zur Oberfläche tritt eine Kraft auf. Deshalb kann die Energie des Projektils in eine Energie der Parallel- E_{\parallel} (sog. Parallelergie) und der Senkrechtbewegung E_{\perp} (sog. Senkrechterenergie) eingeteilt werden, die separat erhalten sind.¹ Eine analoge Betrachtung lässt sich für das Regime der axialen Oberflächengitterführung, d.h. für die Bewegung entlang niedrig-indizierter Richtungen der Oberfläche, durchführen. Hier sind die Energien für die Bewegung senkrecht und parallel zu den Atomketten der entsprechenden Richtung separat erhalten, wobei die Bewegung parallel zu den Ketten mit in guter Näherung konstanter Geschwindigkeit erfolgt.

Der wesentlicher Vorteil einer Beschreibung von Trajektorien im Rahmen der Oberflächengitterführung gegenüber einer allgemeineren dreidimensionalen Theorie ist in einer Verringerung der Anzahl der relevanten Freiheitsgrade zu sehen. Für ein System Projektil-Oberfläche sind die Trajektorien im

¹Energieverluste bei der Wechselwirkung atomarer Projektile mit Oberflächen sind für die Untersuchungen dieser Arbeit von vernachlässigbarer Größenordnung [3, 104, 152, 154, 156, 214, 246–252]. Streifend mit Energien von einigen bis zu einigen zehn keV an Metalloberflächen gestreute Ionen können zwar bis zu einige 100 eV Energie durch Stöße mit dem Elektronengas (Reibungskraft in guter Näherung proportional zur Geschwindigkeit) verlieren, dies betrifft allerdings nur die hochenergetische Parallelkomponente der Bewegung.

Regime der planaren Oberflächengitterführung schon durch Angabe von nur zwei Parametern, der Energie und dem Einfallswinkel, definiert. Simulationen der Projektiltrajektorien können eindimensional, nur für die Bewegung senkrecht zur Oberfläche, durchgeführt werden, wodurch gegenüber einer dreidimensionalen Beschreibung eine deutliche Verringerung von Rechenzeiten ermöglicht wird.

4.3 Erweiterte Ansätze, Regenbogenstreuung

Obwohl vielfältig bewährt [3, 5, 11, 233], weisen universelle Potentialansätze auf der Basis geschirmter Coulombpotentiale auch Schwächen auf. Da sie auf eine Anwendbarkeit für möglichst viele Z_1 - Z_2 -Kombinationen optimiert sind, stellen sie zwar einen im Mittel guten Kompromiss dar [159, 241], sind aber für bestimmte Kombinationen zum Teil nicht gut geeignet. I. Allg. besitzen die Potentiale (insbesondere das ZBL-Potential) eine eingeschränkte Gültigkeit für niedrige Energien unterhalb einigen 10 eV, da sie für diesen Bereich nicht optimiert sind und das Thomas-Fermi-Modell für große Abstände keine gute Näherung darstellt. Des Weiteren bilden sie die Schalenstruktur der beteiligten Atome (sog. Struktureffekte) [253, 254] nicht ab und beinhalten ebenso wie auch verbesserte Ansätze für Paarpotentiale auf der Basis von Hartree-Fock Wellenfunktionen [140, 243, 254–256] keine Beiträge, die von binären Wechselwirkungen mit den Targetatomen abweichen. Letztere resultieren z. B. für Metalloberflächen aus der Wechselwirkung mit den weitgehend delokalisierten Elektronen des Leitungsbandes [139, 163, 245, 257, 258]. Diese Effekte können im Rahmen einer zeitaufwendigen Dichte-Funktional-Theorie(DFT)-Rechnung behandelt werden, wobei die Qualität der Wechselwirkungspotentiale für die streifende Streuung von keV Atomen von Oberflächen zur Zeit untersucht wird [259]. Entsprechende Rechnungen hinreichender Genauigkeit stehen i. Allg. nicht zur Verfügung.

Einen sehr sensitiven Test von Wechselwirkungspotentialen im Regime der streifenden Streuung stellen Untersuchungen von Regenbogeneffekten [260] bei Streuung entlang niedrig-indizierter Richtungen $[hkl]$ der Oberfläche dar [107, 139, 140, 143, 243–245, 256]. Die Grundidee dabei ist die Folgende: Die Korrugation des Wechselwirkungspotentials senkrecht zu den $[hkl]$ -Atomketten führt zu einer seitlichen Ablenkung der Projektile, wobei ein maximaler Ablenkwinkel Θ_{RB} (gemessen in Polarkoordinaten in der Ebene senkrecht zur $[hkl]$ -Richtung der Ketten) auftritt. Dieser stellt ein gutes Maß für die effektive Korrugation des Wechselwirkungspotentials dar. Aufgrund des erhöhten differentiellen Streuquerschnitts für dieses Extremum der Ablenkfunktion (sog. Regenbogen [260]) ist der Winkel Θ_{RB} in Streuverteilungen einfach zu identifizieren. Bei Erhöhung der Senkrechterenergie E_{\perp} , d. h. bei dichter Annäherung an die Oberfläche, steigt die Korrugation des Wechselwirkungspotentials und damit auch Θ_{RB} in der Regel an.

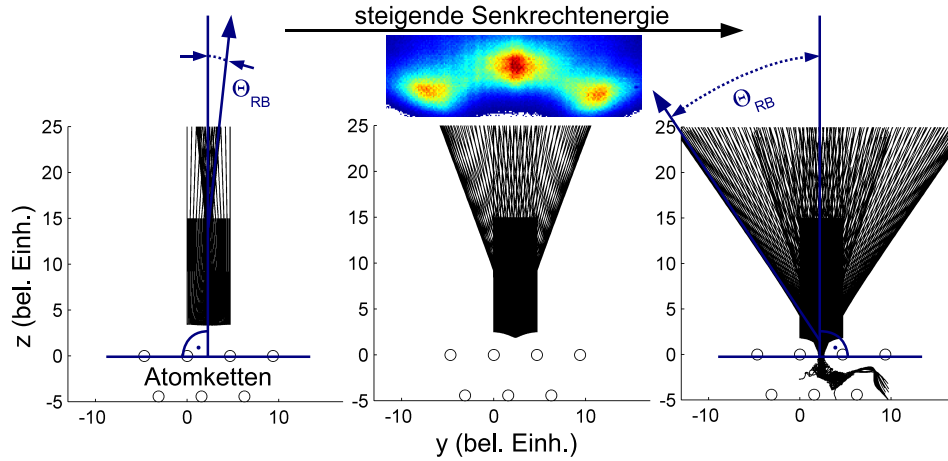


Abbildung 4.1: Prinzipdarstellung zur Regenbogenstreuung: Scharen von Trajektorien und maximaler Ablenkswinkel Θ_{RB} für Streuung entlang niedrig-indizierter Richtung (x -Richtung, senkrecht zur Papierebene) senkrecht (z -Richtung, Startort $z_0 = 15$) zur Oberfläche (Kreise: Atomketten). Eine typische gemessene Streuverteilung ist oberhalb des mittleren Bildes gezeigt (blau/rot: niedrige/hohe Intensität).

Dies ist in Abbildung 4.1 anhand von Trajektorien Simulationen verdeutlicht. Diese zeigt Scharen von Trajektorien, die entlang einer niedrig-indizierten Richtung (x -Richtung, senkrecht zur Papierebene) senkrecht (z -Richtung, Startort $z_0 = 15$) auf eine Oberfläche (repräsentiert durch Atomketten, axiale Oberflächengitterführung) einfallen. Die erhöhte Intensität für den maximalen Ablenkswinkel Θ_{RB} sowie die Erhöhung von Θ_{RB} bei steigender Senkrechtenergie E_{\perp} (mittleres und rechtes Bild) sind deutlich zu erkennen. Oberhalb des mittleren Bildes ist eine typische gemessene Streuverteilung gezeigt, in der die äußeren Regenbogenpeaks klar hervortreten. Eine „Regenbogenkurve“ $\Theta_{RB}(E_{\perp})$ weist eine hohe Sensitivität auf das Wechselwirkungspotential zwischen Projektil und Oberfläche auf [107, 139, 140, 143, 243–245, 256].

Abbildung 4.2 (a) zeigt einen Vergleich von experimentell bestimmten Regenbogenwinkeln Θ_{RB} als Funktion der Senkrechtenergie E_{\perp} für die Streuung von 2–5 keV (schwarze Kreise) und 25 keV (rote Quadrate) $^4\text{He}^0$ an Al(111) entlang einer $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtung [139] mit Simulationen für eine Reihe von Potentialansätzen und das OCB-Potential (Kurven). In den Simulationen A–E wurden die Abschirmlänge des OCB-Potentials und ein additives planares Potential zur Berücksichtigung der Wechselwirkung des He mit dem Elektronengas (Einbettungspotential) [139, 163, 257, 258] durch Anpassung

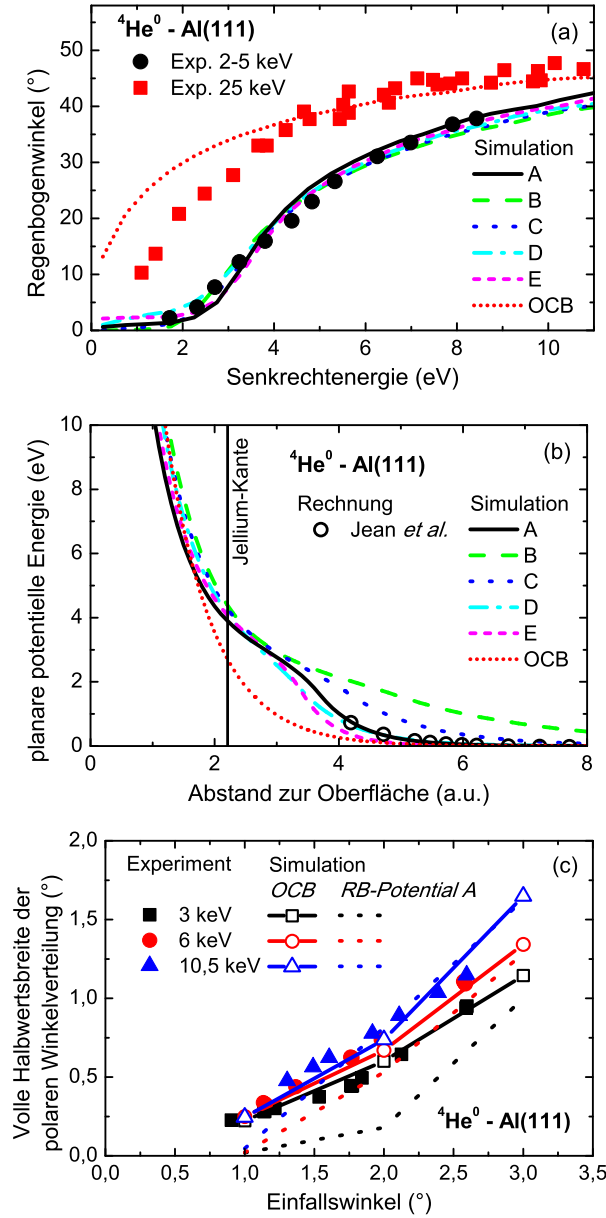


Abbildung 4.2: Analysen zum Wechselwirkungspotential von He-Al(111). (a): Regenbogenwinkel Θ_{RB} als Funktion der Senkrechterenergie E_{\perp} für Streuung entlang $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Symbole: Experimentelle Daten [139]. Kurven: Simulationen auf Basis verschiedener Potentialansätze. (b): Planares Oberflächenpotential als Funktion des Abstands zur Oberfläche für Potentialansätze (Kurven) und theoretische Rechnung von Jean *et al.* [261] (Kreise). (c): Volle Halbwertsbreite polarer Winkelverteilungen als Funktion des Einfallswinkels Φ_{ein} . Volle Symbole: Experimentelle Daten. Kurven mit offenen Symbolen und gestrichelte Kurven: Ergebnisse von 3D-Trajektoriensimulationen. Für Details siehe Text.

an die 2–5 keV Daten optimiert.^{2 3} Ohne einen zusätzlichen Beitrag aufgrund eines Einbettungspotentials ist eine Beschreibung der Daten nicht möglich. Die Ansätze A–E geben die Regenbogenkurve für 2–5 keV sehr gut wieder, resultieren aber in deutlich unterschiedlichen planaren Wechselwirkungspotentialen (Abbildung 4.2 (b)) im Bereich niedriger Senkrechtereignen. Für die Form der Regenbogenkurve spielt es offenbar keine Rolle, bei welchen Abständen vor der Oberfläche die Einbettung des Atoms in das Elektronengas stattfindet, sofern diese groß genug sind, um die kleinen Regenbogenwinkel bei niedrigen Senkrechtereignen durch das als planar genäherete Einbettungspotential zu erklären. Für eine realistischere Beschreibung durch eine korrigierte Elektronendichte nehmen die Mehrdeutigkeiten auch bei Verwendung von experimentell bestimmten Regenbogenkurven für zusätzliche niedrig-indizierte Richtungen der Oberfläche noch einmal deutlich zu und betreffen auch Abstände $z \leq 3$ a.u. vor der Oberfläche, für die sich in den hier vorgestellten Modellen ein eindeutiger Potentialverlauf ergibt. Da das Wechselwirkungspotential für die Analysen in dieser Dissertation eine entscheidende Rolle spielt, wurden im Rahmen der Arbeit umfangreiche Analysen der experimentellen Daten von A. Schüller (Berlin) für die Streuung von He und Ne an Al(111), Al(100) und Al(110) jeweils entlang mehrerer niedrig-indizierter Richtungen durchgeführt. Trotz der hohen Sensitivität der Regenbogenkurven auf das Wechselwirkungspotential zeigte sich in allen Fällen, dass dieses aus den experimentellen Daten nicht eindeutig abgeleitet werden kann. In der Dissertation von A. Schüller wird diese Thematik weiter vertieft.

In ersten Analysen der Arbeiten zum System He-Al(111) [88, 97] wurde das Modellpotential A verwendet, welches zusätzlich zur Regenbogenkurve mit einem theoretischen Wechselwirkungspotential von Jean *et al.* (Kreise in Abbildung 4.2 (b)) übereinstimmt. Dieses besitzt eine Stufe bei $z \approx 3,7$ a.u.

²Die Variation der Abschirmlänge erfolgte durch $a = fa_{\text{OCB}}$. Das Einbettungspotential wurde proportional zur Elektronendichte von Smith [262] $V(z) = V_0 \left[(1 - 0,5 e^{\beta(z-z_j)})\theta(z_j - z) + 0,5 e^{-\beta(z-z_j)}\theta(z - z_j) \right]$ (θ : Stufenfunktion) mit $V_0 = 3$ eV [257, 258] (z_j : effektive Jellium-Kante, $1/\beta$: charakteristische Länge) modelliert. Die Parameter (f ; $z_j/\text{a.u.}$; $\beta/\text{a.u.}$) für die optimierten Potentiale sind: A: (0,80; 3,7; 1,5), B: (0,91; 5,0; 0,4), C: (0,88; 4,2; 0,8), D: (0,86; 3,4; 1,2), E: (0,83; 3,4; 2,0), OCB: ($f = 1$; $V_0 = 0$).

³Für die Unterschiede zwischen den experimentellen Daten für niedrige und hohe Parallel-Energien gibt es zwei plausible Erklärungen: Möglicherweise sind sie auf die Tatsache zurückzuführen, dass bei hohen Energien von 25 keV ein Großteil der Projektile ($\gtrsim 50\%$) an der Oberfläche durch Stöße mit Targetatomen ionisiert wird was mit einer Veränderung des Wechselwirkungspotentials einhergeht (siehe Abschnitt 10). Eine alternative Erklärung bietet die Reaktionszeit des Elektronengases auf externe Störungen von typischerweise $\Delta t \approx 20$ a.u. [263, 264], die einer Wegstrecke der Projektile von $\Delta s = v\Delta t \approx 0,5 \cdot 20$ a.u. = 10 a.u. entspricht. In der Reaktionszeit des Elektronengases überfliegt das Projektil damit mehrere Elementarzellen. Dadurch lässt sich eine Geschwindigkeitsabhängigkeit des Einbettungspotentials motivieren, mit der sich die experimentellen Daten gut erklären lassen [139, 245].

vor der Oberfläche, die aufgrund des großen Abstands von etwa $1\frac{1}{2}$ Atomradien zur Jellium-Kante bei $z = 2,21$ a.u. physikalisch unplausibel erscheint. Des Weiteren sind die Abstände der dichtesten Annäherung für niedrige Senkrechtereignen $E_{\perp} \lesssim 2$ eV relativ groß und verringern sich für eine nur leichte Erhöhung von E_{\perp} um etwa 2 eV stark. Dies hat zur Folge, dass die thermischen Auslenkungen der Targetatome die Trajektorien der Projektile für niedrige Energien nur schwach beeinflussen. Dieser Einfluss steigt aber in einem kleinen Senkrechtereignebereich von 2–4 eV stark an, mit den entsprechenden Konsequenzen für die Breite der polaren Winkelverteilungen (siehe Abschnitt 3.1.2). In Abbildung 4.2 (c) sind gemessene volle Halbwertsbreiten polarer Winkelverteilungen (volle Symbole) als Funktion des Einfallswinkels Φ_{ein} für verschiedene Energien E_0 gezeigt. Diese werden mit 3D-Trajektorienimulationen (siehe Abschnitt 7.3) für das Modellpotential A (gestrichelte Kurven) und das OCB-Potential (durchgezogene Kurven mit offenen Symbolen) verglichen. Die Breiten der Streuverteilungen für das OCB-Potential sind in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment, während die Breiten für das Modellpotential im Bereich niedriger Senkrechtereignen⁴ deutlich zu klein sind.

Aufgrund dieser Überlegungen und der Bedeutung einer realistischen Beschreibung von Stößen mit thermisch ausgelenkten Targetatomen für einen Teil der Analysen dieser Arbeit wird im Folgenden das OCB-Potential verwendet. Für Analysen auf Basis des Modellpotentials A (hier nicht gezeigt, siehe [88, 97]) ergeben sich Diskrepanzen mit weiteren Größen wie theoretischen Neutralisationsraten oder Verschiebungen atomarer Niveaus und auch mittels LEIS bestimmten integrierten Ladungstransferraten [5, 11, 60, 265–267] (siehe Abschnitt 6). Die Verwendung des OCB-Potentials wird durch aktuelle Analysen der Regenbogenkurven für die Streuung von He an verschiedenen Aluminium-Oberflächen auf Basis von DFT-Rechnungen [259] unterstützt. Diese geben die Regenbogenkurven gut wieder, wobei das parallel zur Oberfläche gemittelte planare DFT-Oberflächenpotential in guter Näherung dem planaren OCB-Potential entspricht.

4.4 Bildladungswechselwirkung und Niveauverschiebung

Bei der Annäherung von Atomen oder Ionen an Festkörperoberflächen wird deren elektronische Struktur gestört. Die Energieniveaus werden verschoben und im Fall möglicher Ladungstransferprozesse durch Lebensdauerereffekte verbreitert [3, 10, 12]. Die Verschiebung der atomaren Niveaus und der direkte Zusammenhang mit Wechselwirkungspotentialen soll in diesem

⁴Siehe Ergebnisse für $E_{\perp} = E_0 \sin^2 \Phi_{\text{ein}} = 3 \text{ keV} \sin^2 1^\circ = 0,9 \text{ eV}$, $E_{\perp} = 3 \text{ keV} \sin^2 2^\circ = 3,6 \text{ eV}$ und $E_{\perp} = 6 \text{ keV} \sin^2 1^\circ = 1,8 \text{ eV}$.

Abschnitt diskutiert werden. Die Behandlung von Ladungstransferprozessen erfolgt im nächsten Kapitel.

Als Lage eines Niveaus wird das Negative der Energie bezeichnet, die benötigt wird, um ein Elektron des entsprechenden Zustands zum Vakuumniveau zu heben. Sie ist durch eine Summe aus der Bindungsenergie (negativ) des ungestörten Systems $E_a(\infty)$ und eine „Niveaushiftung“ $\Delta E_a(z)$ aufgrund der Wechselwirkung mit dem Festkörper gegeben:

$$E_a(z) = E_a(\infty) + \Delta E_a(z)$$

(Ionisierungsenergie: $-E_a(z)$). Da sich das Vakuumniveau ebenso als Referenz für elektronische Zustände des Festkörpers eignet, lassen sich die energetischen Positionen von atomaren und Festkörperzuständen in Bezug setzen. Das vorgestellte Konzept der Verschiebung von Ionisierungsenergien betrachtet die atomaren Zustände in einem Eielektronenbild. Sie dient zur Beschreibung von Eielektronentransferprozessen. Dies wird hier aufgrund von möglichen Missverständnissen für Mehrelektronenzustände betont. Die Niveaushiftung des $1s^2$ -Grundzustands von He^0 wird zum Teil auch als „He-1s-Grundzustandsenergieverschiebung“ oder „He-1s-Niveaushiftung“ (nicht $1s^2$) bezeichnet. Dies bezieht sich auf Änderungen des ersten Ionisierungspotentials, nicht auf die Gesamtbindungsenergie der beiden Elektronen des He-Grundzustands.

Der Elektronentransfer zwischen Ion und Festkörper ist mit einer Änderung der potentiellen Energie des Ions verbunden. Diese steht in direktem Zusammenhang zur Niveaushiftung wie im Folgenden für die Ionisierung eines He-Atoms vor einer Oberfläche demonstriert wird. Die Betrachtung für andere Ionen in beliebigen Ladungszuständen ist analog. Abbildung 4.3 zeigt einen Kreisprozess. In diesem wird ein He-Atom im Grundzustand vor eine Oberfläche gebracht und dort ionisiert. Im Anschluss wird der Atomrumpf von der Oberfläche entfernt und das Atom rekombiniert. Das System Atom-Oberfläche wird dabei als adiabatisch betrachtet. Für die streifende Streuung von Ionen an Metalloberflächen mit Energien von bis zu einigen keV stellt dies eine gute Näherung dar [3, 12, 18, 82, 84, 263, 264, 266].⁵ In der Energiebilanz der einzelnen Teilschritte treten folgende Größen auf: das Wechselwirkungspotential $V_{\text{He}^0}(z)$ ($V_{\text{He}^+}(z)$) des He-Atoms (-Ions) mit der Oberfläche, die Bindungsenergie $E_{1s}^{\text{He}}(\infty)$ des 1s-Elektrons für das ungestörte Atom und die Niveaushiftung $\Delta E_{1s}^{\text{He}}(z)$. Dem System He-Oberfläche zugeführte Energien werden positiv gezählt. Aus der Gesamtenergiebilanz Null folgt [3, 10, 12, 18, 82, 84, 88, 266]

$$\Delta E_{1s}^{\text{He}}(z) = V_{\text{He}^0}(z) - V_{\text{He}^+}(z) . \quad (4.3)$$

⁵In den Untersuchungen dieser Arbeit wird die Parallelenergie variiert. Dadurch können Abweichungen vom adiabatischen Regime identifiziert werden. Die Senkrechtbewegung im Regime der streifenden Streuung von keV Ionen erfolgt auf einer so großen Zeitskala, dass keine Effekte der Reaktionszeit der Oberfläche [263, 264] zu erwarten sind.

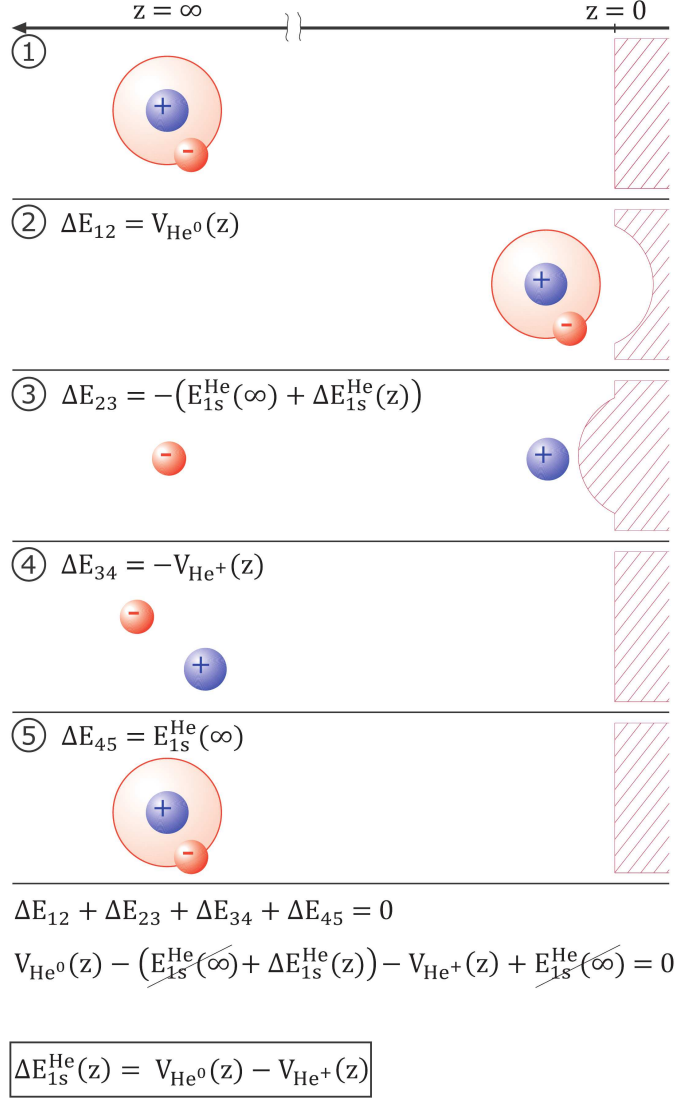


Abbildung 4.3: Gedankenexperiment zum Zusammenhang von Niveaushiftung und Wechselwirkungspotentialen. Für Details siehe Text.

Analog ergibt sich für elektronische Niveaus a eines X^q -Ions vor einer Oberfläche:

$$\Delta E_a^{X^q}(z) = V_{X^q}(z) - V_{X^{q+1}}(z) . \quad (4.4)$$

Im Grenzfall großer Abstände zu einer Metalloberfläche sind die Wechselwirkungspotentiale durch die klassische Bildladungswechselwirkung dominiert.⁶ Referenzabstand für die klassische Bildladungswechselwirkung ist

⁶Für Isolatoroberflächen erfolgt die Behandlung analog, wobei die Bildladungswechselwirkung um $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 1)$ (ϵ : Dielektrizitätskonstante) reduziert ist. Die statische

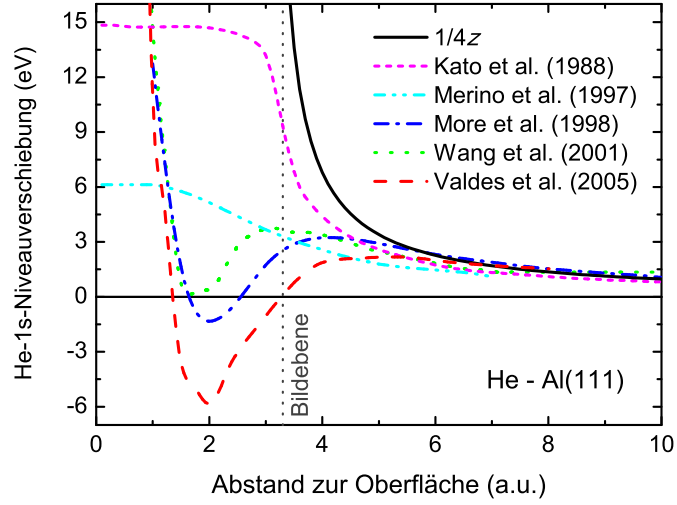


Abbildung 4.4: Vergleich theoretischer Niveaushiftungen $\Delta E_{1s}^{\text{He}}(z)$ für den Grundzustand eines He-Atoms vor einer Al(111)-Oberfläche [82, 84, 85, 266, 271] und der klassischen „ $1/4z$ “-Niveaushiftung $\Delta E_{1s}^{\text{He}}(z) = 1/4(z - z_{\text{BE}})$.

die sog. Bildebene z_{BE} , die sich typischerweise etwa 3 a.u. vor der obersten Atomlage befindet.⁷ Mit

$$V_{X^q}(z) = \frac{-q^2}{4(z - z_{\text{BE}})} \quad (4.5)$$

und (4.4) folgt

$$\Delta E_a^{X^q}(z) = \frac{2q + 1}{4(z - z_{\text{BE}})} = \frac{2Z - 1}{4(z - z_{\text{BE}})} \quad (4.6)$$

Der letzte Term entspricht der üblichen Darstellung der klassischen Niveaushiftung in Abhängigkeit von der Ladung des Rumpfes $Z = q + 1$. Im Fall neutraler Atome und positiver Ionen $Z \geq 1$ verringert sich die Ionisierungsenergie $-E_a(z)$, das Energieniveau hebt sich also bei Annäherung des Systems an die Oberfläche an. Im Fall negativer Ionen $Z \approx 0$ wird das Niveau bei Annäherung an die Oberfläche zu höheren Ionisierungsenergien verschoben.

In Abbildung 4.4 sind theoretische Niveaushiftungen $\Delta E_{1s}^{\text{He}}(z)$ [82,

Dielektrizitätskonstante für LiF bei $T = 290$ K beträgt $\epsilon = 9,0$ [161, 268]. Damit ist das klassische Bildladungspotential um einen Faktor $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 1) = 0,80$ verringert. Aufgrund der Bewegung der Ionen parallel zur Oberfläche ist die statische Dielektrizitätskonstante für schnellere Ionen nicht anwendbar und die dielektrische Response weiter reduziert [3, 105].

⁷Für die drei Aluminiumoberflächen, Al(111), Al(100) und Al(110), liegt die Bildebene im Intervall $z_{\text{BE}} = (3,4 \pm 0,1)$ a.u. vor der obersten Atomlage und zeigt damit nur eine geringe Flächenabhängigkeit [269, 270].

[84, 85, 266, 271] für den Grundzustand von He als Funktion des Abstands z zu einer Al(111)-Oberfläche gezeigt. Für große Abstände $z \gtrsim 7$ a.u. zur obersten Atomlage fallen diese mit der klassischen Beschreibung zusammen, während sich für kleinere Abstände deutliche Abweichungen ergeben. Aktuelle Rechnungen von More *et al.*, Wang *et al.* und Valdés *et al.* [82, 84, 266] sagen für Abstände $z \lesssim 3$ a.u. eine Verschiebung des $1s$ -Niveaus nach unten bis hin zu negativen Werten voraus. Diese resultiert aus der chemischen Wechselwirkung mit den Leitungsbandelektronen (Hybridisierung). Anschaulich kann man dies als Formierung eines „fast bindenden Molekülorbitals“ aus He und Al(111) vorstellen. Für Abstände $z \lesssim 1$ a.u. wird das $1s$ -Niveau aufgrund der repulsiven Wechselwirkung mit den Al-Rumpfelektronen stark angehoben. Diese Promotion des Niveaus für kleine z stimmt in guter Näherung mit einer einfachen Beschreibung der Oberfläche in Form einer unendlichen Potentialbarriere überein [272]. In diesem Modell sind die Wellenfunktionen des He-Atoms auf den positiven Halbraum vor der Oberfläche beschränkt. Durch die damit verbundene Verringerung der Ausdehnung des einseitig begrenzten Potentialtrichters werden die Energieniveaus angehoben. Die in Abbildung 4.4 dargestellte theoretische Niveauverschiebung von Valdés *et al.* [84] ist in guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen dieser Arbeit (siehe Abschnitt 7).

Kapitel 5

Wechselwirkung Projektil-Oberfläche: Ladungstransfer

Dieses Kapitel stellt den zweiten Teil der Einführung in die grundlegenden Konzepte der Atom/Ion-Oberflächen-Wechselwirkung (Kapitel 4 und 5) dar. Hier werden die grundlegenden Elektronentransferprozesse zwischen Atomen/Ionen und Festkörperoberflächen vorgestellt. Diese werden in zwei Kategorien eingeteilt: Ein-Elektronenprozesse (resonantes Tunneln) und Zwei- bzw. Mehr-Elektronenprozesse (Auger-Prozesse). Der resonante Ladungstransfer ist i. Allg. sehr viel effizienter als der Ladungstransfer im Rahmen von Auger-Prozessen. Letztere lassen sich jedoch für bestimmte Systeme, wie z. B. für Edelgasionen vor Metalloberflächen mit hinreichend hoher Austrittsarbeit, gezielt untersuchen. Entsprechende Analysen stellen einen wesentlichen Teil dieser Arbeit dar. In diesem Kapitel sollen zunächst einige Grundlagen diskutiert werden.

5.1 Klassifikation von Ladungstransferprozessen

Eine erste Klassifikation von Ladungstransferprozessen erfolgt danach, ob die Energie des transferierten Elektrons erhalten bleibt [3, 5, 7, 10, 11, 18, 25]. Ist dies der Fall, so sind Anfangs- und Endzustand des Elektrons entartet, und es handelt sich um einen *resonanten Elektronentransfer* (RT). Wird das Projektil durch den Elektronentransfer neutralisiert [ionisiert], spricht man von *resonanter Neutralisation* (RN) [*resonanter Ionisation* (RI)]. Verliert oder gewinnt das transferierte Elektron Energie, so handelt es sich um einen *Auger-Prozess*. Die Energie- und Impluserhaltung wird dabei durch An-/Abregung des Projektils oder der Oberfläche (Elektron-Loch-Paar, Plasmmon) gewährleistet. Falls das transferierte Elektron ursprünglich in der Oberfläche lokalisiert ist, und die Oberfläche angeregt wird, spricht man von

Auger-Einfang (auger capture, AC) bzw. von *Auger-Neutralisation* (AN), falls das Projektil durch den Prozess neutralisiert wird (siehe Abbildung 5.1). In dieser Arbeit sind noch zwei weitere Auger-Prozesse relevant, die nicht zu den Ladungstransferprozessen zählen. Zum einen ist dies die *Auger-Abregung* (Auger deexcitation, AD) bei der das Projektil in einem angeregten Zustand vorliegt und mittels einer Oberflächenanregung relaxiert. Zum anderen ist die sog. *Autoionisation* (AuI) von Bedeutung, bei der die Energie eines atomaren Übergangs zur Ionisation des Projektils selbst verwendet wird.

Damit ein Elektron resonant von einem langsamen¹ Projektil eingefangen werden kann, müssen ein unbesetztes atomares Niveau und ein besetzter Zustand des Metalls gleicher Energie zur Verfügung stehen. Das atomare Niveau muss folglich unterhalb der Fermi-Energie E_F liegen. Der umgekehrte Prozess, der resonante Elektronenverlust, ist nur möglich, wenn ein besetztes atomares Niveau mit einem unbesetzten Metallzustand energetisch zusammenfällt. Da es sich beim resonanten Elektronentransfer um einen Eielektronentransferprozess handelt, ist dieser effektiver als Auger-Prozesse. Letztere sind deshalb nur dann dominant, wenn resonante Kanäle unterdrückt sind.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Systeme He^+ -Metalloberfläche stellen Modell-Systeme zum Studium der Auger-Neutralisation dar [3, 5, 7, 11, 18, 25, 60–68, 70–93, 96–99, 191, 265–267, 273–294]. Der Grund hierfür ist der Folgende: Im Fall der Kollision eines langsamen He^+ -Ions mit Metalloberflächen mit einer hinreichend großen Austrittsarbeit $W > 4$ eV können die Metallelektronen den Grundzustand des Projektils aufgrund eines Energie-defekts nicht durch resonanten Transfer populieren. Andererseits sind die angeregten Zustände des Heliums zwar für große Abstände des Projektils zur Oberfläche im Bereich des Leitungsbandes, die Wechselwirkung mit der Oberfläche verschiebt diese Niveaus jedoch bei Annäherung an die Oberfläche in Bereiche oberhalb des Fermi-Niveaus E_F .² Die Abbildung 5.1 und die Tabellen 5.1 und 5.2 verdeutlichen diesen Sachverhalt. Der Auger-Einfang vom Leitungsband (AN) ist der relevante Neutralisationsmechanismus für die in dieser Arbeit untersuchten He-Metall-Systeme. Neben He sind auch andere Edelgase aufgeführt. Für Ne liegt zwar der Grundzustand deutlich unterhalb des Bandbodens der Oberflächen, die angeregten Niveaus ragen allerdings tiefer in den Bereich unterhalb der Fermi-Niveaus E_F hinein als für He. Deshalb können im Fall der Neutralisation von Ne^+ relevante Populationen angeregter Niveaus nicht vollkommen ausgeschlossen werden. Für Ar-, Kr- und Xe-Ionen wird der niveaushobene Grundzustand resonant

¹Damit ist $v \ll v_F$ (v_F : Fermi-Geschwindigkeit) gemeint. Einflüsse durch sog. kinematische Effekte werden in Abschnitt 5.2.2 diskutiert.

²Aufgrund der Verbreiterung der Energieniveaus können geringe Besetzungen von angeregten Zuständen im Fall von Austrittsarbeiten in der Nähe von 4 eV zum Teil nicht vollkommen ausgeschlossen werden. Diese haben aber nur einen unwesentlichen Einfluss auf das Neutralisationsszenario (siehe Abschnitt 7.1).

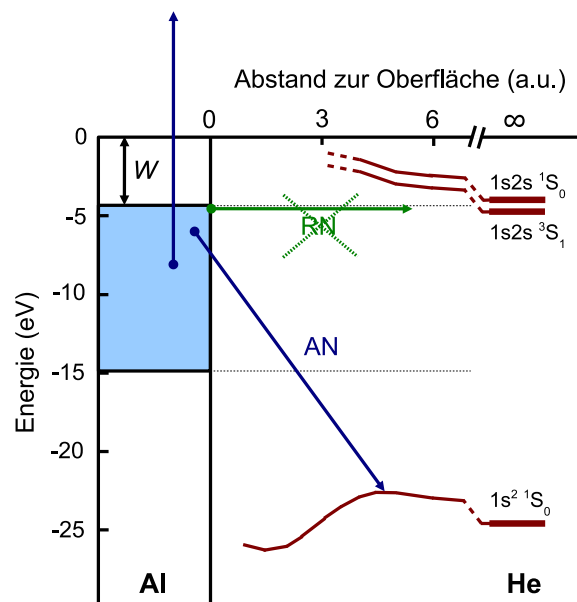


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Wechselwirkungsszenarios He^+ - Al-Oberfläche, RN: resonante Neutralisation, AN: Auger-Neutralisation.

Oberfläche	Bandboden (eV)	E_F (eV)
Al(111)	-14,9	-4,3
Al(100)	-15,0	-4,4
Al(110)	-14,8	-4,2
Be(0001)	-16,3	-5,2
Ni(110)	-13,4	-4,6
Fe(110)	-13,2	-5,1

Tabelle 5.1: Zusammenstellung der Energieniveaus der Oberflächen (für Referenzen und Unsicherheiten siehe Tabelle 3.2) bezogen aufs Vakuumniveau.

Niveau a	$E_a(\infty)$ (eV)
He I $1s2p$ 1P_1	-3,37
He I $1s2p$ $^3P_{0,1,2}$	-3,62
He I $1s2s$ 1S_0	-3,97
He I $1s2s$ 3S_1	-4,77
He I $1s^2$ 1S_0	-24,59
Ne I $2s^22p^53p$	-3,18 bis -2,60
Ne I $2s^22p^53s$	-4,95 bis -4,72
Ne I $2s^22p^6$	-21,56
Ar I $3s^23p^54p$	-2,85 bis -2,28
Ar I $3s^23p^54s$	-4,21 bis -3,93
Ar I $3s^23p^6$	-15,76
Kr I $4s^24p^55p$	-2,70 bis -2,46
Kr I $4s^24p^55s$	-4,09 bis -3,36
Kr I $4s^24p^6$	-14,00
Xe I $5s^25p^56p$	-2,55 bis -2,20
Xe I $5s^25p^56s$	-3,82 bis -2,56
Xe I $5s^25p^6$	-12,13

Tabelle 5.2: Zusammenstellung der Energieniveaus der Edelgase [295] bezogen aufs Vakuumniveau.

populiert.

Im Folgenden wird zunächst auf den resonanten Ladungstransfer eingegangen. Danach werden die für die Arbeit relevanten Auger-Prozesse vorgestellt.

5.2 Resonanter Ladungstransfer

Beim resonanten Ladungstransfer handelt es sich um das Tunneln eines Elektrons zwischen einem Festkörperzustand und einem atomaren Zustand gleicher Energie. Für atomare Projektile vor einfachen Metalloberflächen (Jellium-Metalle) ist die Beschreibung resonanter Prozesse relativ weit entwickelt und gelingt i. Allg. ohne freie Parameter [3–5, 10, 11, 18]. Dies ist insbesondere im Fall von Gleichgewichtsprozessen aus Elektroneneinfang und -verlust bei großen Abständen der Fall, für die die atomaren Niveauverschiebungen im Rahmen der klassischen Bildladungswechselwirkung beschrieben werden können. Dies betrifft z. B. kinematisch induzierte Resonanzkurven [3, 10, 48–50, 296, 297]. Dort spielt die absolute Größe der Ladungstransferraten eine untergeordnete Rolle, es kommt vielmehr auf die relative Gewichtung der Einfang- und Verlustraten an. Diese kann im Modell der verschobenen Fermi-Kugel unter Berücksichtigung von relativen Matrixelementen mit hoher Genauigkeit berechnet werden. Absolute resonante Ladungstransferraten sind häufig so effizient, dass die Erinnerung an den einlaufenden Ladungszustand in Ionenstreuexperimenten mit keV Ionen verloren geht. Deshalb sind sie nur indirekt, z. B. durch Messung von Bildladungspotentialen am Abstand der Umladung eines einlaufenden Projektils, zugänglich [3, 12].

Aktuelle Untersuchungen zum resonanten Ladungstransfer konzentrieren sich insbesondere auf den Einfluss von komplexen Bandstrukturen jenseits des Jellium-Modells. Im Fokus stehen dabei der unterdrückende Einfluss von projizierten Bandlücken und die Rolle des Oberflächenzustandskontinuums. In Zwei-Photon-Photoemissions-Experimenten mit fs-Laserpulsen an auf Cu(111) adsorbierten Alkali-Ionen wurde die Erhöhung der Lebensdauern von angeregten Adsorbatzuständen aufgrund der projizierten Bandlücke eindrucksvoll demonstriert [4, 39–47]. Experimente zu kinematisch induzierten Resonanzen für die streifende Streuung zeigen deutlich ausgeprägtere Strukturen als an Jellium-Metallen. Diese sind auf den Einfluss des Oberflächenzustandskontinuums und die Unterdrückung der Wechselwirkung mit dem 3D-Kontinuum zurückzuführen [48–50]. In dieser Arbeit wird der Einfluss der projizierten Bandlücke für eine Be(0001)-Oberfläche untersucht. Diese besitzt eine(n) deutlich ausgeprägtere(n) projizierte Bandlücke (Oberflächenzustand) als die bisher untersuchten (Halb-)Edelmetalloberflächen.

Nun werden theoretische Modelle des resonanten Ladungstransfers vorgestellt. Dabei wird zunächst auf das klassische Barrierenmodell und auf das

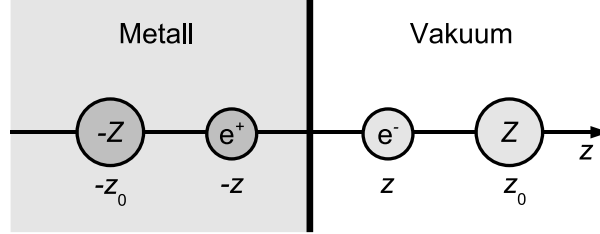


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung zum Barrierenmodell (COB).

Modell der verschobenen Fermi-Kugel zur Behandlung kinematischer Effekte eingegangen. Im Anschluss werden Ladungstransferraten vorgestellt.

5.2.1 Klassisches Barrierenmodell (COB)

Im klassischen Barrierenmodell (classical over barrier (COB) model) [3, 12, 298] werden kritische Abstände des resonanten Ladungstransfers bestimmt. Für ein sich auf die Oberfläche zu bewegendes Projektil wird dabei angenommen, dass der Ladungstransfer instantan erfolgt, sobald er klassisch erlaubt ist. Hierzu muss die Potentialbarriere V zwischen Ion und Festkörper bis zum Niveau des transferierten Elektrons abgesenkt sein. Der Tunneleffekt sowie die stochastische Eigenschaft spontaner Übergänge werden dabei vernachlässigt. Für die Beschreibung der Neutralisation von hochgeladenen Ionen an Oberflächen wird das COB-Modell sehr erfolgreich angewendet [3, 12, 13, 298]. Des Weiteren ist es in guter Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen zur Neutralisation von C_{60} -Molekülionen an Metalloberflächen (siehe Teil IV der Arbeit). Im Folgenden werden Ladungstransferabstände für das COB-Modell abgeleitet. Hierbei wird der Bereich hinreichend großer Abstände betrachtet, für den die klassische Bildladungswechselwirkung angewendet werden kann. Aufgrund seiner Effizienz ist dies für den resonanten Ladungstransfer praktisch immer gewährleistet.

Die potentielle Energie des aktiven Elektrons eines X^q -Ions (Rumpfladung $Z = q + 1$) für die in Abbildung 5.2 gezeigte Konfiguration vor einer Metalloberfläche³ ist gegeben durch

$$V(z) = -\frac{1}{4z} - \frac{Z}{z_0 - z} + \frac{Z}{z + z_0}; \quad 0 < z < z_0$$

(z : Ort des Elektrons, z_0 : Ort des Rumpfes, Abstände bezogen auf Bildebene). Der erste Term gibt die Wechselwirkung des Elektrons mit seiner eigenen Bildladung, der zweite Term die Wechselwirkung mit dem Ionen-

³Die minimale Potentialbarriere liegt auf der Achse von Projektil und Oberflächennormalen.

Übergang	Z (a.u.)	$E_a(\infty)$	z_{COB} (a.u.)
$\text{H}^+ \rightarrow \text{H}^0$	1	$-\frac{1}{2}$ a.u. $\approx -13,6$ eV	3,48
$\text{He}^{2+} \rightarrow \text{He}^+ 2\ell$	2	$-\frac{1}{2}$ a.u. $\approx -13,6$ eV	5,62
$\text{Cs}^0 6s \rightarrow \text{Cs}^+$	1	$-3,89$ eV [295]	12,2
$\text{Xe}^0 20\ell \rightarrow \text{Xe}^+$	1	$-\frac{1}{2 \cdot 20^2}$ a.u. $\approx -0,034$ eV	1400

Tabelle 5.3: Beispiele für Abstände des Ladungstransfers z_{COB} im COB-Modell. Alle Abstände beziehen sich auf die Bildebene. Für Details siehe Text.

rumpf und der letzte Term die Wechselwirkung mit der Bildladung des Ionenrumpfes wieder. Daraus ergibt sich nach einfacher Rechnung für den Abstand z_{max} zwischen Ionenrumpf und Festkörper an dem das Potential seinen maximalen Wert $V(z_{\text{max}})$ annimmt

$$z_{\text{max}}(z_0) = z_0 \sqrt{\frac{-1 - 4Z + 4\sqrt{Z^2 + Z}}{8Z - 1}} = \xi(Z)z_0$$

($\xi(1) = 0,306327$; $\xi(2) = 0,230645$). Die Bedingung für den Elektronentransfer ist, dass die Potentialbarriere hinreichend auf Höhe des atomaren Niveaus (siehe Abschnitt 4.4)

$$E_a(z_{\text{COB}}) = E_a(\infty) + \frac{2Z - 1}{4z_{\text{COB}}} \stackrel{!}{=} V(z_{\text{max}}(z_{\text{COB}}))$$

abgesenkt ist. Für $Z = 1$ und $Z = 2$ ergibt sich daraus für die Abstände z_{COB} des Elektronentransfers im COB-Modell

$$Z = 1 : z_{\text{COB}} = \frac{-1,742218 \text{ a.u.}}{E_a(\infty)} \quad (5.1)$$

$$Z = 2 : z_{\text{COB}} = \frac{-2,808333 \text{ a.u.}}{E_a(\infty)} . \quad (5.2)$$

In Tabelle 5.3 sind einige Vorhersagen des COB-Modells zusammengestellt. An verschiedenen Stellen dieser Arbeit wird vom COB-Modell Gebrauch gemacht (siehe z. B. Abschnitt 14 und Teil IV der Arbeit).

5.2.2 Modell der verschobenen Fermi-Kugel

Nun wird der Formalismus zur Behandlung des Einflusses der Parallelgeschwindigkeit auf den resonanten Ladungstransfer („Modell der verschobenen Fermi-Kugel“) [3, 10, 102, 296] zur Beschreibung von Experimenten im Regime der streifenden Streuung vorgestellt. Aufgrund der Relativbewegung von Projektil und Festkörper müssen die Wellenfunktionen des Projektils oder des Festkörpers in das jeweils andere Bezugssystem transformiert werden, in dem die theoretische Beschreibung erfolgt.

Die folgenden Betrachtungen werden im Ruhesystem des Projektils Σ' durchgeführt, das sich relativ zur Oberfläche (Laborsystem Σ) mit der Geschwindigkeit \vec{v}_{\parallel} nichtrelativistisch bewegt. Zum Zeitpunkt $t = 0$ seien die Systeme Σ und Σ' identisch, damit gilt für die Ortsvektoren $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{v}_{\parallel}t$. Die Wellenfunktionen der Leitungselektronen eines Jellium-Metalls (ebene Wellen) werden wie folgt in das Projektilsystem Galilei-transformiert [3, 299]:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} - \vec{v}_{\parallel}t, t) = \Psi_{\vec{k} - \vec{v}_{\parallel}}(\vec{r}, t) .$$

Die transformierten Wellenfunktionen sind ebenfalls ebene Wellen mit transformiertem Impuls $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{Q}$, wobei $\vec{Q} = -\vec{v}_{\parallel}$. Die Fermi-Kugel erscheint im k' -Raum verschoben, $f(E(\vec{k})) = f(E(\vec{k}' + \vec{v}_{\parallel}))$, wobei $f(E)$ die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion bei $T = 0$ ist. Die Besetzungswahrscheinlichkeit der Metallzustände der Energie $E = k'^2/2$ (bezogen auf den Bandboden V_0) im Projektilsystem Σ' ergibt sich aus dem Überlapp von Kugeln des Radius k' mit der verschobenen Fermi-Kugel zu [3, 102]

$$f_v(E) = \begin{cases} \Theta(1 - v/v_F) & : 0 \leq E/E_F \leq (1 - v/v_F)^2 \\ \frac{1}{2} + \frac{1 - (v/v_F)^2}{4v/v_F \sqrt{E/E_F}} - \frac{\sqrt{E/E_F}}{4v/v_F} & : (1 - v/v_F)^2 \leq E/E_F \leq (1 + v/v_F)^2 \\ 0 & : E/E_F \geq (1 + v/v_F)^2 \end{cases} ,$$

wobei $v = |\vec{v}_{\parallel}|$ und $\Theta(x)$ die Stufenfunktion ist. $f_v(E)$ wird Doppler-Fermi-Dirac-Verteilung genannt. Im Gegensatz zum System Σ ist die Energie der Elektronen an der Fermi-Kante im bewegten System Σ' nicht scharf, sondern variiert in einem Bereich $\frac{1}{2}(v - v_F)^2 \leq E \leq \frac{1}{2}(v + v_F)^2$. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 5.3 dargestellt.

5.2.3 Raten des resonanten Ladungstransfers

In diesem Abschnitt werden einige grundlegende Eigenschaften des resonanten Ladungstransfers vorgestellt. Die konkret angewendeten Näherungen werden an den entsprechenden Stellen dieser Arbeit diskutiert.

In erster Ordnung Störungstheorie ist die Lebensdauerverbreiterung, Breite oder inverse Lebensdauer eines atomaren Niveaus vor einer Oberfläche gegeben durch [10]

$$\Delta_a(z) = 2\pi \sum_{\vec{k}} \rho(E_a(z)) \left| \langle a | V | \vec{k} \rangle \right|^2 \delta(E_a(z) - E_k) . \quad (5.3)$$

Dabei wird über alle Metallzustände $|\vec{k}\rangle$, die mit dem atomaren Niveau $|a\rangle$ entartet sind, summiert. ρ ist die Zustandsdichte der elektronischen Metallzustände und V ist das ungestörte Wechselwirkungspotential des Elektrons mit dem Ionenrumpf. Da die Wellenfunktionen und damit auch das Matrixelement $\langle a | V | \vec{k} \rangle$ für große Abstände exponentiell abfallen, gilt dies auch für

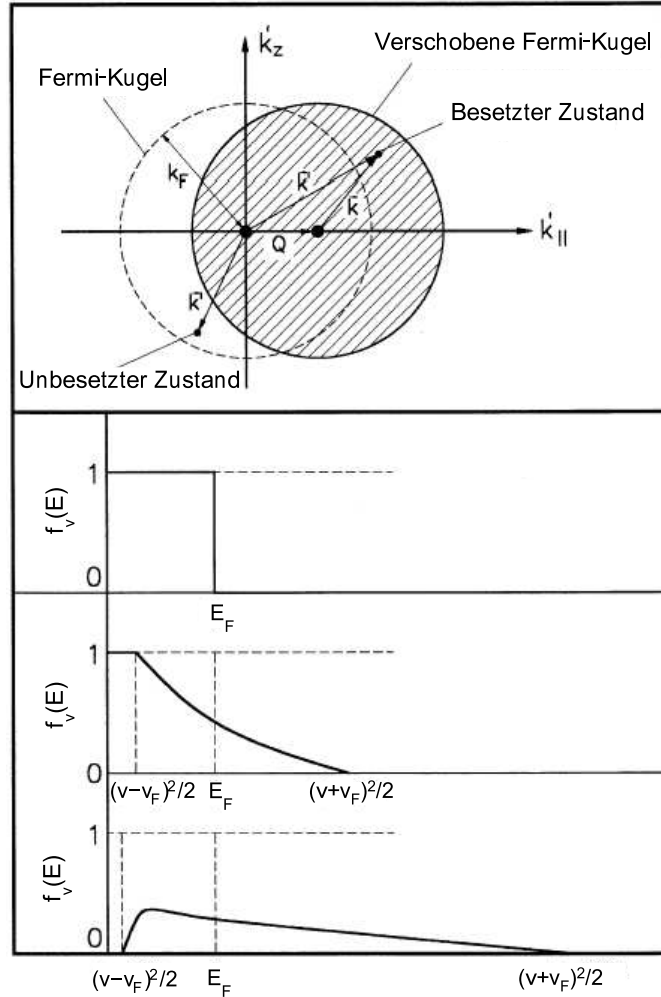


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung des Konzepts der verschobenen Fermi-Kugel mit den resultierenden Doppler-Fermi-Dirac-Verteilungen $f_v(E)$ (oben: $v = 0$, Mitte: $v < v_F$, unten: $v > v_F$) im Ruhesystem des gegenüber der Oberfläche bewegten Atoms. Quelle: [3], modifiziert.

die Breite des atomaren Niveaus und die Ladungstransferraten. Aufgrund des größeren Überlapps der atomaren Wellenfunktionen mit Festkörperzuständen mit hohem Senkrechtmimpuls k_{\perp} (diese Zustände „ragen weiter aus der Oberfläche heraus“) sind die Matrixelemente für Festkörperzustände mit \vec{k} in Richtung der Oberflächennormalen deutlich erhöht.

In der sog. Approximation eines breiten Leitungsbandes (wide band limit) im Modell des freien Elektronengases ist die Verbreitung des atomaren

Zustands Lorentz-förmig⁴

$$\rho_a(E, z) = \frac{1}{\pi} \frac{\frac{\Delta_a(z)}{2}}{[E - E_a(z)]^2 + \left[\frac{\Delta_a(z)}{2}\right]^2} .$$

Im statischen Fall ergibt sich eine Besetzung des Niveaus $|a\rangle$ von

$$N_a(z) = \int_{-\infty}^{\infty} dE \rho_a(E) f(E, T) , \quad (5.4)$$

wobei $f(E, T)$ die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion ist.⁵ Für $T = 0$ und $v_{\parallel} = 0$ ergibt sich

$$N_a^{T=0}(z) = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \left[\frac{E_F - E_a(z)}{\frac{\Delta_a(z)}{2}} \right]$$

(E_F : Fermi-Niveau). Für die Einfang- und Verlustraten folgt [10, 300]

$$\Gamma_a^{\text{Einfang}} = g_a^{\text{Einfang}} \Delta_a(z) N_a(z) \quad (5.5)$$

$$\Gamma_a^{\text{Verlust}} = g_a^{\text{Verlust}} \Delta_a(z) (1 - N_a(z)) . \quad (5.6)$$

Die Gleichung kann wie folgt interpretiert werden: Die Einfang-/Verlustraten hängen von der Anzahl von besetzten/unbesetzten Metallzuständen ab, die sich in Resonanz mit dem atomaren Niveau befinden. Hierbei werden zusätzlich spinstatistische Faktoren eingeführt, um den Elektronenspin zu berücksichtigen [3, 48–50, 296, 297]. Für das $1s$ -Valenzelektron von Alkali-Ionen ist $g_a^{\text{Einfang}} = 2$ und $g_a^{\text{Verlust}} = 1$, da das Elektron in zwei Spinzuständen (spin-up und spin-down) eingefangen werden kann, der Spinzustand beim Verlustkanal jedoch vorgegeben ist. Für den $1s^2$ -Grundzustand von He ist analog $g_a^{\text{Einfang}} = 1$ und $g_a^{\text{Verlust}} = 2$. Bei der Berechnung der Breite $\Delta_a(z)$ ist deshalb darauf zu achten, dass diese als totale Rate pro Spin erfolgt. Für eine Darstellung der theoretischen Methoden zur Berechnung der Breite $\Delta_a(z)$ wird auf die Literatur (z. B. [3, 4, 10, 18] und Referenzen darin) sowie weitere Angaben an den entsprechenden Stellen der Arbeit verwiesen. Im Folgenden soll noch kurz auf die theoretische Modellierung von realistischen elektronischen Bandstrukturen (projizierte Bandlücke) eingegangen werden.

Die theoretische Behandlung des resonanten Ladungstransfers für Metalle mit projizierter Bandlücke erfolgt i. Allg. auf Basis der „Wellenpaket-Propagations-Methode“ [4, 42, 47, 50, 301, 302]. Diese beinhaltet die direkte Lösung der nichtstationären Schrödingergleichung für die Wellenfunktion

⁴Die atomare Zustandsdichte ρ_a sollte nicht mit der Zustandsdichte ρ der Metallzustände verwechselt werden.

⁵Eine Parallelbewegung $v_{\parallel} \neq 0$ kann näherungsweise durch Verwendung der Doppler-Fermi-Dirac-Verteilung berücksichtigt werden. Dabei wäre allerdings die Richtungsabhängigkeit der Matrixelemente vernachlässigt.

$\Psi(t)$ des transferierten Elektrons im Potential $V = V_{\text{Rumpf}} + V_s + \Delta V_s$. V_{Rumpf} ist das Wechselwirkungspotential des Elektrons mit dem Atomrumpf, ΔV_s beschreibt den Einfluss der klassischen Bildladung des Atomrumpfes auf das Elektron und V_s ist die Wechselwirkung des Elektrons mit der Metalloberfläche. Im Jellium-Modell ist das Elektron-Metall-Wechselwirkungspotential im Festkörper konstant und nähert sich außerhalb des Festkörpers asymptotisch dem Bildladungspotential an [303]. Oberflächen mit projizierter Bandlücke werden mit einem Modellpotential von Chulkov *et al.* [183] beschrieben, welches durch Berücksichtigung der Periodizität des Kristalls in Richtung der Oberflächennormalen die projizierte Bandlücke, den Oberflächenzustand und den Bildladungszustand richtig wiedergibt. Die Modellpotentiale sind ausschließlich Funktionen der Richtung senkrecht zur Oberfläche. Die elektronische Bewegung parallel zur Oberfläche wird durch ebene Wellen mit parabolischer Dispersion $E(k_z, \vec{k}_{\parallel}) = E(k_z) + k_{\parallel}^2/2$ beschrieben.

Sowohl der statische Fall eines fixierten Projektil-Oberflächen-Abstandes z als auch der dynamische Fall der Bewegung des Projektils entlang einer klassischen Trajektorie parallel zur Oberflächennormale können mit der Methode der Wellenpaket-Propagation analysiert werden. Dazu wird ein Anfangszustand $\Psi(t = 0) = \Psi_0$ auf einem endlichen Gitter in Zylinderkoordinaten zeitlich propagiert. Die Energie $E_a(z)$, die Breite $\Delta_a(z)$ und die Wahrscheinlichkeit $|\sigma_a(\vec{k}, z)|^2$ des Elektroneneinfangs in einen Zustand $|\vec{k}\rangle$ des Metall-Kontinuums wird für den Projektilzustand $|a\rangle$ ermittelt.

Im Fall eines atomaren Zustands im Bereich der projizierten Bandlücke einer Metalloberfläche ist die Kopplung an das 3D-Festkörperkontinuum deutlich unterdrückt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Zustände mit hohem Senkrechtmoment, die die großen relativen Matrixelemente $|\sigma_a(\vec{k}, z)|^2$ aufweisen, im Bereich der Bandlücke liegen und verboten sind. Das atomare Niveau kann deshalb nur an den Phasenraum höherer Parallelimpulse außerhalb des Bereichs der projizierten Bandlücke koppeln. Diese Zustände weisen jedoch deutlich reduzierte Matrixelemente auf. Abbildung 5.4 zeigt theoretische Ionisationsraten für das System $\text{Cs}^0\text{-Cu}(111)$ [4, 304]. Die im Rahmen des Jellium-Modells berechneten Ionisationsraten (schwarze durchgezogene Kurve) sind etwa eine Größenordnung größer als die Raten für eine realistische Modellierung unter Berücksichtigung der projizierten Bandlücke (grüne gestrichelte Kurve, statische Rechnung). Die theoretischen Ladungstransferraten sind in guter Übereinstimmung mit Pump-Probe-Messungen an Cs-Adsorbaten mittels fs-Laserpulsen (Kreise) [4, 39–41, 44]. Neben der statischen Ionisationsrate sind auch zwei dynamische Raten für die Streuung von 25 keV Cs⁰-Atome unter $\Phi_{\text{ein}} = 1^\circ$ (blaue gepunktete Kurve) und $\Phi_{\text{ein}} = 2^\circ$ (rote punkt-gestrichelte Kurve) gezeigt. Diese sind etwas größer als die statische Rate, was auf eine verminderte Wechselwirkungszeit des Elektrons mit der Cu(111)-Bandstruktur zurückzuführen ist. Im Grenzfall kurzer Wechselwirkungszeiten tritt der unterdrückende Einfluss der Bandlücke auf den Ladungstransfer nicht auf [304–307].

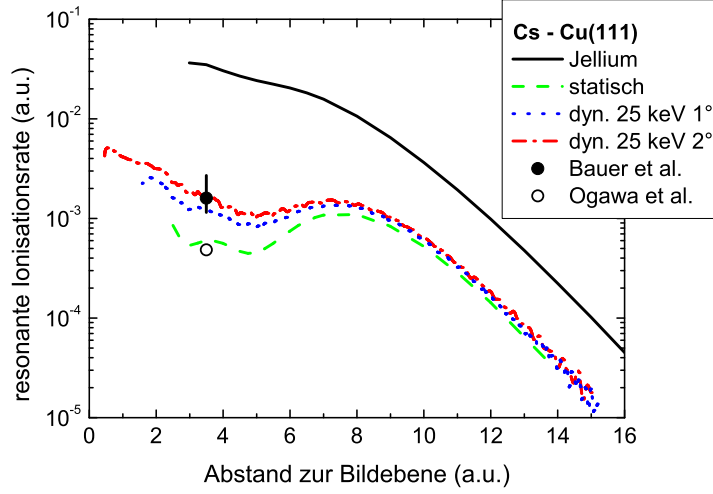


Abbildung 5.4: Resonante Ionisationsraten für $\text{Cs}^0\text{-Cu(111)}$ als Funktion des Abstands zur Bildebene. Theoretische Raten [4, 304]: Jellium-Modell (schwarze durchgezogene Kurve), statische Raten mit projizierter Bandlücke (grüne gestrichelte Kurve), dynamische Raten mit projizierter Bandlücke für Streuung von 25 keV Cs^0 unter $\Phi_{\text{ein}} = 1^\circ$ (blaue gepunktete Kurve) und $\Phi_{\text{ein}} = 2^\circ$ (rote punkt-gestrichelte Kurve). Ergebnisse von Zwei-Photon-Photoemissions-Experimenten für adsorbiertes Cs (3,5 a.u. vor der Bildebene): Bauer *et al.* [39, 40] (voller Kreis), Ogawa *et al.* [41, 43, 44] (offener Kreis).

Zum Abschluss soll die theoretische Ladungstransferrate für das Jellium-Modell (durchgezogene schwarze Kurve in Abbildung 5.4) mit den oben abgeleiteten Abstand $z_{\text{COB}} = 12,2$ a.u. des Ladungstransfers im COB-Modell verglichen werden. Die theoretische Ionisationsrate in der Umgebung von z_{COB} lässt sich gut durch

$$\Gamma_{\text{Cs}^0}^{\text{Verlust}}(z) = \Gamma_0 \exp\left(-\frac{z - z_{\text{Ref}}}{z_{\text{Zerfall}}}\right)$$

mit $\Gamma_0 = 10^{-3}$ a.u., $z_{\text{Ref}} = 12$ a.u. und $z_{\text{Zerfall}} = 1$ a.u. approximieren. Auf Basis der Ratengleichung

$$dP_{\text{Cs}^0}(z) = -\Gamma_{\text{Cs}^0}^{\text{Verlust}}(z)P_{\text{Cs}^0}(z)dt$$

für die Besetzung $P_{\text{Cs}^0}(z)$ des Cs^0 -Zustands ist der wahrscheinlichste Abstand der Ionisation durch

$$z_{\text{Ion}} = z_{\text{Ref}} + z_{\text{Zerfall}} \ln\left(\frac{z_{\text{Zerfall}}\Gamma_0}{v_{\perp}}\right) \quad (5.7)$$

(v_{\perp} : Senkrechtgeschwindigkeit) gegeben. Für die Streuung von 25 keV Cs^0 unter $\Phi_{\text{ein}} = 1^\circ$ ($v_{\perp} = 1,5 \times 10^{-3}$ a.u.) und $\Phi_{\text{ein}} = 2^\circ$ ($v_{\perp} = 3,0 \times 10^{-3}$ a.u.) ergibt sich $z_{\text{Ion}}^{(1^\circ)} = 11,6$ a.u. und $z_{\text{Ion}}^{(2^\circ)} = 10,9$ a.u. in guter Übereinstimmung mit der Vorhersage $z_{\text{COB}} = 12,2$ a.u. des COB-Modells.

5.3 Auger-Prozesse

Ein zentraler Teil dieser Arbeit ist dem Studium von Auger-Prozessen für Edelgasionen vor Metalloberflächen gewidmet. In diesem Abschnitt werden zunächst einige grundlegende theoretische Konzepte vorgestellt. Detaillierte Darstellungen erfolgen an den entsprechenden Stellen der Arbeit.

Der Grund für die Verwendung von Edelgasionen ist die Lage ihrer Energieniveaus (siehe Tabellen 5.1 und 5.2 sowie Diskussion in Abschnitt 5.1). Für leichte Edelgase befindet sich der Grundzustand energetisch unterhalb des Leitungsbandbodens, während angeregte Zustände in der Nähe von Oberflächen hinreichend hoher Austrittsarbeit $W > 4$ eV nur oberhalb des Fermi-Niveaus auftreten (siehe Abbildung 5.1). Dadurch sind resonante Prozesse effektiv unterdrückt und Auger-Prozesse können gezielt studiert werden. Da He das einfachste Edelgas und Al den Prototyp eines Jellium-Metalls darstellt, hat sich das System $\text{He}^+ - \text{Al}$ als Modellsystem zum Studium von Auger-Prozessen etabliert [3, 18, 65, 66, 70–73, 75–85, 88, 96–99, 265, 266, 273–279, 284–289, 291–294]. In den letzten Jahren wurden allerdings auch zunehmend Untersuchungen zum Einfluss einer komplexeren Bandstruktur mit lokalisierten d -Elektronen [18, 60, 65, 66, 86, 89–93, 267, 290] oder einer projizierten Bandlücke mit Oberflächenzustandskontinuum [191] publiziert.

Zunächst wird auf den Prozess der Auger-Neutralisation (AN) eingegangen, dann folgt eine Diskussion des Umkehrprozesses, der kinematischen Auger-Ionisation (AI).

5.3.1 Auger-Neutralisation

In diesem Abschnitt werden theoretische Rechnungen zu Auger-Neutralisationsraten vorgestellt. Weitere Diskussionen und AN-Raten finden sich an den zugehörigen Stellen der Arbeit. Im Gegensatz zum resonanten Ladungstransfer sind hier realistische einfache Abschätzungen aufgrund der Komplexität des Prozesses kaum möglich.

Die AN ist ein durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem transferierten Elektron und der Festkörperanregung (Elektron, Plasmon) vermittelter Prozess. Ausgangspunkt aktueller Rechnungen ist Fermi's Goldene Regel, nach der sich die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für ein Ion, durch ein Elektron mit Quantenzahlen k neutralisiert zu werden, wie folgt ergibt [18, 76, 77, 79, 81]:

$$\Gamma_k = \frac{2\pi}{\hbar} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\pi} \int \frac{d^2 \vec{q}_\parallel}{(2\pi)^2} \int dz \int dz' \text{Im} [-\chi(q_\parallel, z, z', \omega)] \\ \times A_{ak}^*(\vec{q}_\parallel, z) A_{ak}(\vec{q}_\parallel, z') \delta \left(\omega - \frac{E}{\hbar} + \frac{E_a}{\hbar} \right),$$

wobei

$$A_{ak}(\vec{q}_{\parallel}, z) = \left\langle a \left| \frac{-2\pi e}{q_{\parallel}} e^{-q_{\parallel}|\hat{z}-z|} e^{i\vec{q}_{\parallel} \cdot \hat{r}_{\parallel}} \right| k \right\rangle$$

das Auger-Matrix-Element ist. Dabei wurde folgende Notation verwendet: Koordinaten senkrecht zur Oberfläche werden mit z bezeichnet, somit ist $\vec{r} = (r_{\parallel}, z)$ der Ortsvektor des Elektrons, $r_{\parallel} = (x, y)$ und der Wellenzahl-Vektor $\vec{q}_{\parallel} = (q_x, q_y)$ sind parallel zur Oberfläche. Die Größe $(-2\pi e/q_{\parallel}) \exp(-q_{\parallel}|\hat{z} - z|) \exp(i\vec{q}_{\parallel} \cdot \hat{r}_{\parallel})$ ist die zweidimensionale Fouriertransformierte des Coulomb-Potentials. $|k\rangle$ und $|a\rangle$ bezeichnen Anfangs- und Endzustand des transferierten Elektrons. $\chi(q_{\parallel}, z, z', \omega)$ ist die Response-Funktion der Oberfläche. Sie beschreibt die Reaktion der Oberfläche auf ein schwaches elektrisches Feld. Der Negative Imaginärteil der Response-Funktion gibt die Wahrscheinlichkeit an, eine elementare Anregung der Oberfläche der Energie ω mit Parallelimpuls \vec{q}_{\parallel} zu erzeugen [18, 76, 77, 79, 81, 163].

Den obigen Ausdruck kann man wie folgt interpretieren: Das eingefangene Elektron verursacht ein elektrisches Feld, das die Oberfläche anregt. $A_{ak}^*(\vec{q}_{\parallel}, z) A_{ak}(\vec{q}_{\parallel}, z')$ ist dabei die Wahrscheinlichkeit des Übergangs eines Elektrons vom Zustand $|k\rangle$ in den Zustand $|a\rangle$ bei einem Parallelimpuls-Transfer von $\hbar\vec{q}_{\parallel}$ und einer Energiedifferenz $\hbar\omega = E - E_a$. Diese Wahrscheinlichkeit wird mit der Wahrscheinlichkeit $\text{Im}[-\chi(q_{\parallel}, z, z', \omega)]$ multipliziert, eine entsprechende Oberflächenanregung zu erzeugen.

Die totale Rate der Auger-Neutralisation ergibt sich nach Summation über alle besetzten Metallzustände zu

$$\Gamma = \sum_{k \text{ besetzt}} \Gamma_k .$$

Aufgrund der Komplexität der Ion-Festkörper-Wechselwirkung gibt es bezüglich der Raten der Auger-Neutralisation eine große Zahl aktueller theoretischer Arbeiten [18, 76–85, 89–91, 93, 98, 99, 191, 265, 266, 273–279, 284–289, 291–294], die den Wechselwirkungsprozess modellieren. Einige Schwierigkeiten sollen stichpunktartig erwähnt werden:

- Das Auffinden realistischer Wellenfunktionen des Ion-Oberflächen-Systems.
- Die Modellierung der Störung der Oberfläche durch die Präsenz des Ions mit der damit verbundenen Erhöhung der Elektronendichte in der Nähe des Ions und der Modifikation der Potentialbarriere.
- Die Schirmung (screening) der Coulomb-Wechselwirkung an der Grenzfläche (starke Abhängigkeit der AN-Raten von der Abschirmlänge).
- Die Komplexität des Anregungsspektrums der Oberfläche: Elektron-Loch-Paare, Festkörper-/Oberflächen-Plasmonen.

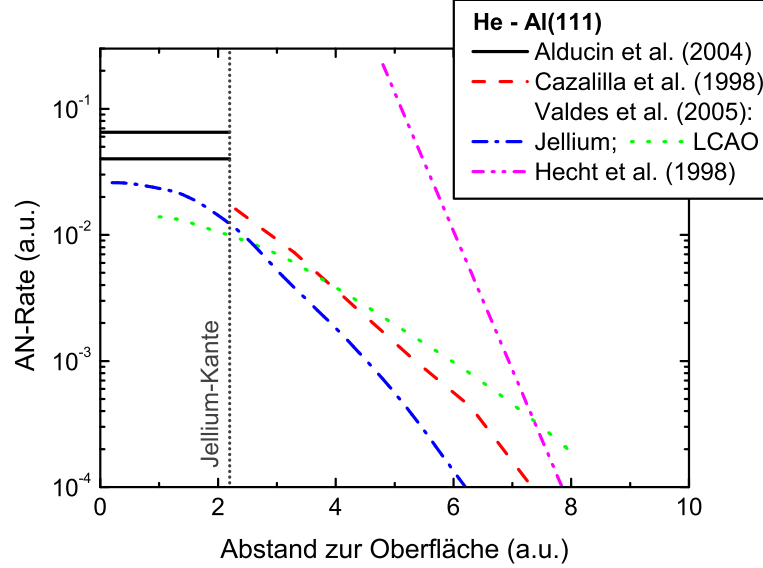


Abbildung 5.5: Raten der Auger-Neutralisation für das System He-Al(111) als Funktion des Abstands zur obersten Atomlage der Oberfläche. Theoretische Raten: Alducin *et al.* [273, 274] (durchgezogene schwarze Linien, Rate im Volumen des Festkörpers), Cazalilla *et al.* [81] (rote gestrichelte Kurve), Valdés *et al.* [84] (blaue punkt-gestrichelte Kurve: Jellium-Rechnung; grüne gepunktete Kurve: Rechnung basierend auf Entwicklung nach atomaren Wellenfunktionen (LCAO: linear combination of atomic orbitals)). Experimentell bestimmte Rate von Hecht *et al.* [70] (magentafarbene punkt-punkt-gestrichelte Kurve).

- Die Vernachlässigung quantenmechanischer Symmetrieforderungen (Unterscheidbarkeit der Elektronen, Austausch-Wechselwirkung) in aktuellen Rechnungen (Das eingefangene Elektron wird vom Rest der Metallelekttronen unterschieden.). Die Größenordnung des damit verbundenen Fehlers für die AN-Raten wird auf etwa 20% abgeschätzt [76, 79, 81, 308].
- Die Behandlung des Einflusses einer komplexeren Bandstruktur.
- Die Ausdehnung über den Rahmen der adiabatischen Approximation $v \ll v_F$.

In Abbildung 5.5 sind einige theoretische AN-Raten [81, 84, 273, 274] als Funktion des Abstands zur Oberfläche (oberste Atomlage) gezeigt und mit einer experimentell bestimmten AN-Rate von Hecht *et al.* [70] verglichen. Letztere ist in guter Übereinstimmung mit einer Reihe von experimentellen Analysen (siehe z. B. [7, 25, 67, 68]). Die Diskrepanz zwischen den theoretischen und experimentell bestimmten Raten war Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit [71, 82, 85, 86] (siehe Kapitel 6). Sie ist inzwischen zugunsten der theoretischen Raten aufgeklärt. Die theoretischen AN-Raten fallen für

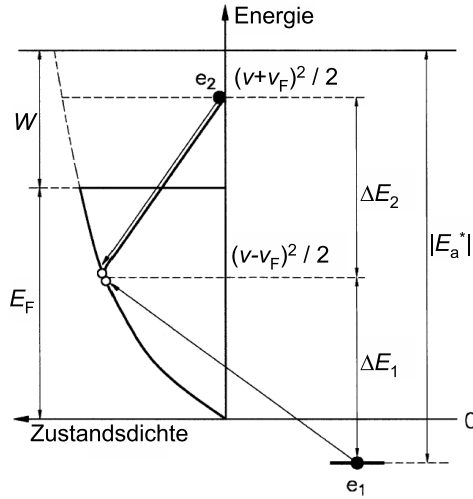


Abbildung 5.6: Schematisches Energiediagramm zur Illustration des Effektes der kinematischen Auger-Ionisation an der Schwelle. Das Leitungsbandedelekttron e_2 geht von einem besetzten in einen unbesetzten Leitungsband-Zustand über (Doppler-Fermi-Dirac-Verteilung), die dabei auftretende Energiedifferenz ΔE_2 wird zur Anregung eines Atomelektrons e_1 in einen unbesetzten Leitungsband-Zustand verwendet. Quelle: [3], modifiziert.

große Abstände exponentiell ab und sättigen für Abstände $z \leq z_{\text{Jellium}}$ auf ihre Werte im Volumen des Festkörpers. Sie sind deutlich kleiner als resonante Transferraten.

5.3.2 Kinematische Auger-Ionisation

Neben der Auger-Neutralisation tritt für Projektilgeschwindigkeiten jenseits des Grenzfalles $v \ll v_F$ der inverse Prozess auf, die kinematische Auger-Ionisation (AI) [3, 98, 102, 290, 309, 310]. Bei der AI wird ein gebundenes Elektron des Projektils in einen unbesetzten Festkörperzustand gehoben, verbunden mit einer Anregung eines anderen Elektrons oder Plasmons. Während die AN immer (auch für ein ruhendes Ion) auftritt solange das atomare Niveau unterhalb des (durch kinematische Prozesse möglicherweise verbreiterten) Fermi-Niveaus liegt, wird für die AI ein Minimum an kinetischer Energie zur Anregung des elektronischen Systems benötigt.

Hier soll zunächst das physikalische Verständnis der AI vorgestellt werden, wie es zu Beginn der Untersuchungen dieser Arbeit vorlag. Der Prozess der AI ist in Abbildung 5.6 schematisch dargestellt. Er basiert auf der in Abschnitt 5.2.2 vorgestellten Doppler-Fermi-Dirac-Verteilung der Festkörperzustände im Bezugssystem des bewegten Projektils. Ein Metallelektron e_2 geht von einem besetzten Zustand höherer Energie in einen unbesetzten Metallzustand niedrigerer Energie über. Die dabei frei werdende Energie wird

zur Anregung eines atomaren Elektrons e_1 in einen unbesetzten Festkörperzustand verwendet. Die Schwellengeschwindigkeit v_{Schw} für diesen Prozess ergibt sich, indem man die durch den Übergang des Festkörper-Elektrons e_2 maximal zur Verfügung stehende Energie ΔE_2 mit der minimalen Energie für die Anregung des Atom-Elektrons e_1 in einen unbesetzten Festkörper-Zustand ΔE_1 vergleicht. Dabei müssen die Fälle $v \leq v_F$ bzw. $v \geq v_F$ unterschieden werden und man erhält mit

$$\Delta E_2 = \frac{1}{2} [(v_F + v)^2 - (v_F - v)^2]$$

$$\Delta E_1 = |E_a^*| - W - \left[E_F - \frac{1}{2}(v_F - v)^2 \right]$$

für $v \leq v_F$ und

$$\Delta E_2 = \frac{1}{2}(v_F + v)^2$$

$$\Delta E_1 = |E_a^*| - W - E_F$$

im Fall $v \geq v_F$ für die Schwellengeschwindigkeit der kinematischen Auger-Ionisation [102]

$$v_{\text{Schw}} = \begin{cases} 3v_F \left(1 - \sqrt{1 - \frac{(|E_a^*| - W)}{9E_F}} \right) & : \quad v_{\text{Schw}} \leq v_F \text{ bzw. } |E_a^*| - W \leq 5E_F \\ v_F \left(\sqrt{\frac{(|E_a^*| - W)}{E_F}} - 1 - 1 \right) & : \quad v_{\text{Schw}} \geq v_F \text{ bzw. } |E_a^*| - W \geq 5E_F . \end{cases}$$

Mit den Werten aus den Tabellen 3.2, 5.1 und 5.2 ergibt sich für die Streuung von Helium an Al(111) bei einer Verschiebung des atomaren Niveaus $|E_a| = |E_a(\infty)| = 24,6$ eV um $\Delta E_a(z_{\text{AI}}) = 2$ eV aufgrund dielektrischer Response der Oberfläche auf das Projektil, d. h. $|E_a^*| = |E_a(z_{\text{AI}})| = 22,6$ eV, eine Schwellengeschwindigkeit von $v_{\text{Schw}} = 0,27$ a.u. (entsprechend einer Energie von $E_{\text{Schw}} = 7,2$ keV) unterhalb derer die kinematische Auger-Ionisation energetisch verboten ist. Die so abgeleiteten Schwellen sind in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten [3, 290, 309, 310].

In gemeinsamen Studien mit Dr. D. Valdés und Prof. R. C. Monreal (Universidad Autónoma de Madrid, Spanien) wurde im Rahmen der Dissertation von Dr. D. Valdés [311] und der vorliegenden Arbeit gezeigt, dass dieses Wechselwirkungsszenario in wesentlichen Punkten modifiziert werden muss. Dabei konnte erstmalig eine quantitative Theorie der AI ohne freie Parameter entwickelt werden. Eine ausführliche Darstellung erfolgt in Kapitel 10.

Teil II

Wechselwirkung von Edelgasionen und -atomen mit Metalloberflächen

Kapitel 6

Übersicht Teil II

In diesem Teil der Arbeit werden Untersuchungen zur Wechselwirkung von Edelgasatomen und -ionen mit Metalloberflächen vorgestellt. Im Mittelpunkt steht dabei die Vermessung von abstandsabhängigen Ladungstransferraten und Niveauverschiebungen. Aufgrund seines Modellcharakters (siehe Abschnitte 4.4, 5.1, 5.3) wird zunächst das System He-Al untersucht, dann aber auch auf Oberflächen und Edelgase komplexerer elektronischer Struktur eingegangen.

Dieser Teil der Arbeit ist wie folgt gegliedert: Nach einer Einführung zum Wechselwirkungsszenario wird zunächst auf die Verfahren zur Untersuchung von AN-, AI-Raten und Niveauverschiebungen eingegangen. Dann wird das physikalische Umfeld der Untersuchungen dieses Teils der Arbeit diskutiert und das Potential der verwendeten Messverfahren mit anderen Methoden verglichen. Im Anschluss wird der Modellcharakter des Systems $\text{He}^+\text{-Al}$ für die AN anhand von Isotopeneffekten demonstriert, die die Existenz einer wohldefinierten AN-Rate belegen. Es folgt eine ausführliche Diskussion der Wechselwirkung von He mit Al(111)-, Al(100)- und Al(110)-Oberflächen. Dabei werden AN-Raten und Niveauverschiebungen bestimmt und für verschiedene Oberflächen desselben Elements verglichen. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte eine negative Niveauverschiebung des Grundzustands eines Edelgasatoms vor einer Metalloberfläche erstmalig nachgewiesen werden. Im Anschluss werden Neutralisationsraten und Niveauverschiebungen für die Wechselwirkung von Ne und Ar mit Al(111), Al(100) und Al(110) diskutiert. Schließlich erfolgen Analysen des Einflusses einer komplexeren Bandstruktur auf AN-Raten und Niveauverschiebungen anhand der Systeme He-Be(0001) (projizierte Bandlücke mit Oberflächenzustand) und He-Ni(110) (ferromagnetische Oberfläche mit lokalisierten d -Elektronen) sowie $\text{p}(2\times 1)\text{O}/\text{Ni}(110)$ - und $\text{p}(3\times 1)\text{O}/\text{Ni}(110)$ -Überstrukturen. Im Anschluss an die Untersuchungen zur AN und Niveauverschiebung werden Studien zur Ionisation bei streifender Streuung von He-Atomen mit Energien von einigen keV an Al(111) vorgestellt. Dabei wird die Rolle der AI sowie von resonan-

ten Prozessen (RI, RN) diskutiert. Nach einem Ausblick auf entsprechende Untersuchungen für Ne-Al(111) folgt eine Zusammenfassung.

Einige Resultate dieses Teils der Dissertation sind bereits in den Zeitschriftenbeiträgen Nr. 8, 9, 11, 14, 16, 23, 24, 29, 30, 34 der Publikationsliste des Autors (siehe Seite 319) veröffentlicht.

6.1 Messverfahren und Wechselwirkungsszenario

Zunächst wird eine Übersicht über das Wechselwirkungsszenario für die streifende Streuung von Edelgasen (insbesondere He) an Metalloberflächen und die entsprechenden Untersuchungsmethoden gegeben. Abbildung 6.1 zeigt eine schematische Darstellung des Verfahrens zur Messung von Ladungs- und Winkelverteilungen gestreuter Projektile. Ein einlaufender Strahl der Energie E wird unter einem streifenden Einfallswinkel $\Phi_{\text{ein}} \sim 1^\circ$ entlang einer hoch-indizierten Richtung der Oberfläche gestreut. Im Anschluss erfolgt eine Trennung der Ladungszustände gestreuter Projektile in einem elektrischen Feld und deren ladungs- und winkelaufgelöster Nachweis (polarer Ausfallswinkel Φ_{aus}) mittels eines MCP-Detektors. Der Ionenanteil wird anhand der Zahl detektierter Ionen N_+ und Atome N_0 berechnet: $n_+ = \frac{N_+}{N_+ + N_0}$. In den in diesem Teil der Arbeit vorgestellten Messungen treten im gestreuten Strahl ausschließlich diese Ladungszustände auf. Typische Rohdaten sind im rechten Teil der Abbildung gezeigt, wobei die y- (z-) Achse in azimuthaler (polarer) Richtung orientiert ist. Die beiden hier für die Streuung von 20 keV He^0 an $\text{Al}(111)$ ¹ unter $\Phi_{\text{ein}} \sim 1^\circ$ im gestreuten Strahl auftretenden Ladungszustände He^0 und He^+ sind klar getrennt und die polaren Winkelverteilungen sind erfasst. Das azimuthale Detektionsfenster von $\pm 0,25^\circ$ hat für die in dieser Arbeit vorgestellten Größen nur unwesentliche Konsequenzen, wird aber in den Computersimulationen zur Auswertung der Daten berücksichtigt.

In Abbildung 6.2 sind He^+ -Ladungsanteile im auslaufenden Strahl als Funktion der Energie E für die Streuung von $^4\text{He}^0$ (offene schwarze Kreise) und $^4\text{He}^+$ (volle rote Kreise) an $\text{Al}(111)$ unter $\Phi_{\text{ein}} = 1,25^\circ$ (oben) und $\Phi_{\text{ein}} = 2,15^\circ$ (unten) gezeigt. Für Energien $E \lesssim 3$ keV sind die Ladungsanteile (im auslaufenden Strahl) für die Streuung von (einlaufenden) He^+ -Ionen ($\text{He}^+ \rightarrow \text{He}^+$) deutlich größer als für die Streuung von (einlaufenden) He^0 -Atomen ($\text{He}^0 \rightarrow \text{He}^+$): $n_+^{(\text{He}^+ \rightarrow \text{He}^+)} \gg n_+^{(\text{He}^0 \rightarrow \text{He}^+)}$. Dies kann nur dadurch erklärt werden, dass ein Teil der einlaufenden Ionen an der Oberfläche nicht neutralisiert wird. Man spricht in diesem Zusammenhang von einer „Erinnerung“ an den einlaufenden Ladungszustand oder von (den Streuprozess in ihrem ursprünglichen Ladungszustand) „überlebenden“ Ionen. Die einlau-

¹Der Ausdruck „für die Streuung von ... an“ bezeichnet den einlaufenden Strahl. Im gestreuten, d. h. auslaufenden, Strahl können andere Energien oder Ladungszustände auftreten.

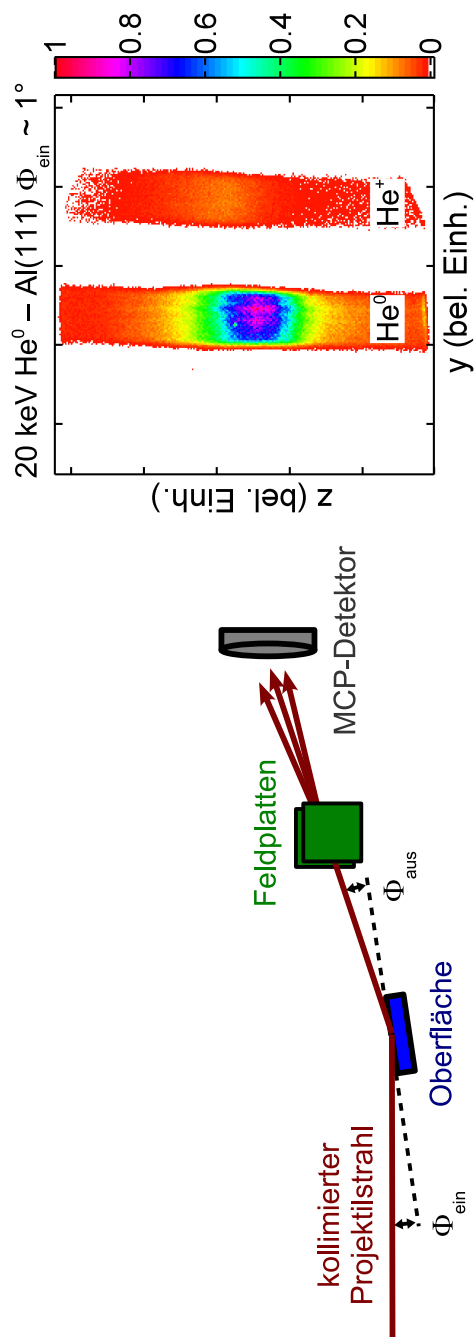


Abbildung 6.1: Links: Schematische Darstellung des Verfahrens zur Messung von Ladungs- und Winkelverteilungen gestreuter Projektile. Einlaufender Strahl der Energie E wird unter polarem Einfallswinkel $\Phi_{\text{ein}} \sim 1^\circ$ streifend entlang hoch-indizierter Richtung an Oberfläche gestreut. Nach Trennung der Ladungszustände in elektrischem Feld werden gestreute Projektile ladungs- und winkelaufgelöst (polarer Ausfallswinkel Φ_{aus}) mit MCP-Detektor nachgewiesen. Rechts: typische normierte Intensitätsverteilung auf MCP nach streifender Streuung von 20 keV He⁰ an Al(111).

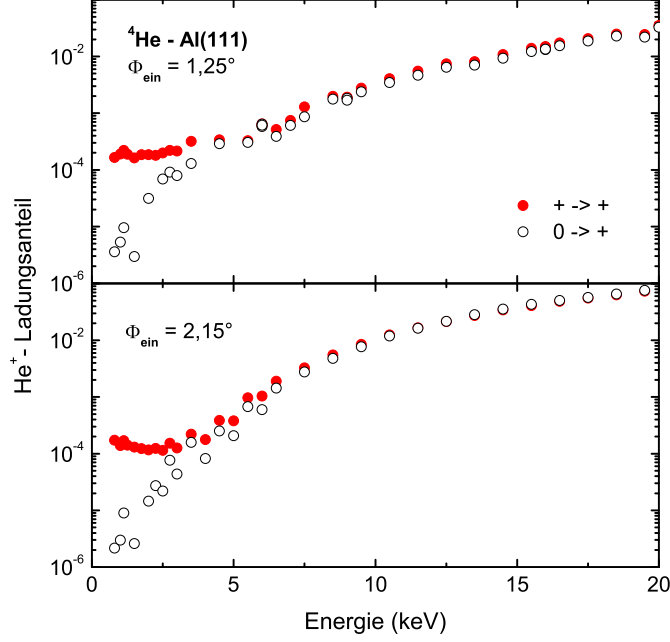


Abbildung 6.2: He⁺-Ladungsanteile im auslaufenden Strahl als Funktion der Energie E für die Streuung von ${}^4\text{He}^0$ (offene schwarze Kreise) und ${}^4\text{He}^+$ (volle rote Kreise) an Al(111) unter $\Phi_{\text{ein}} = 1,25^\circ$ (oben) und $\Phi_{\text{ein}} = 2,15^\circ$ (unten).

fenden Ionen werden folglich nicht vollständig an der Oberfläche neutralisiert [86]. Dieser Effekt bildet die Basis für eine tomographische Vermessung der AN-Rate Γ_{AN} anhand von trajektorienabhängigen „Überlebenswahrscheinlichkeiten“ P^+ für einlaufende Ionen. Aus der Differentialgleichung $dP^+ = -P^+\Gamma_{\text{AN}}dt$ ergibt sich²

$$P^+ = \exp\left(-\int_{\text{Traj.}} \Gamma_{\text{AN}} dt\right) = \exp\left(-\int_{\text{Traj.}} \frac{\Gamma_{\text{AN}} dz}{v_{\perp}(z)}\right), \quad (6.1)$$

wobei $v_{\perp}(z)$ die Senkrechtgeschwindigkeit und „Traj.“ die Integration entlang der Trajektorie eines nicht neutralisierten Ions bezeichnet.

Die Überlebenswahrscheinlichkeiten P^+ sind von der Größenordnung 10^{-4} . Zerlegt in eine Produktwahrscheinlichkeit für die einlaufende und die auslaufende Trajektorie bedeutet dies, dass $\sim 99\%$ der einlaufenden Ionen vor dem Punkt der dichtesten Annäherung an die Oberfläche neutralisiert

²Die Formeln in diesem Abschnitt werden der Einfachheit halber in einer Kontinuums-theorie formuliert. In dieser werden die i. Allg. lateral korrigierten Größen durch parallel zur Oberfläche gemittelte nur vom Abstand z zur Oberfläche abhängende Größen ersetzt (siehe auch Abschnitt 4.2). In Abschnitt 7.5 wird die Kontinuumsnäherung mit einer exakten dreidimensionalen Rechnung verglichen. Es zeigt sich, dass die Kontinuums-theorie eine gute Näherung darstellt, die die wesentlichen Aspekte des Wechselwirkungsszenarios erfasst.

werden. Mit steigender Energie treten Ionisationsprozesse zunehmender Effizienz auf. Es wird später gezeigt, dass diese in unmittelbarer Nähe des Umkehrpunktes der Trajektorien lokalisiert sind. Da ein Großteil der gestreuten Ionen ($\sim 99\%$) auf der einlaufenden Trajektorie neutralisiert wird, ist der Einfluss der Ionisation am Umkehrpunkt auf die Ladungsverteilungen für einlaufende Ionen und einlaufende Atome praktisch identisch. Am Umkehrpunkt der Trajektorie sind nur noch $\sim 1\%$ der einlaufenden Ionen vorhanden. Übersteigt die Ionisationswahrscheinlichkeit für Atome am Umkehrpunkt diesen Wert, so bedeutet dies, dass die Ionenanteile im auslaufenden Strahl auch für einlaufende Ionen von Ionisationsprozessen an der Oberfläche dominiert werden. Für $E \gtrsim 4$ keV ist dies der Fall. Die Ladungsanteile aufgrund der Reionisation ($\text{He}^+ \rightarrow \text{He}^0 \rightarrow \text{He}^+$), und damit auch der Ionisation von einlaufenden Atomen ($\text{He}^0 \rightarrow \text{He}^+$), übersteigen die Überlebenswahrscheinlichkeit ($\text{He}^+ \rightarrow \text{He}^+$) für Ionen. Damit wird der ursprüngliche Ladungszustand durch Reionisationsprozesse überdeckt, die Ladungsanteile sind nahezu unabhängig vom einlaufenden Ladungszustand und nicht mehr zum direkten Studium der AN-Raten auf Basis von Gleichung (6.1) geeignet.

Die Beobachtung, dass praktisch alle (bis auf maximal einige Prozent) der gestreuten Ionen auf der einlaufenden Trajektorie neutralisiert werden und das Wechselwirkungsszenario im Anschluss ebenso für praktisch alle Projektile unabhängig vom ursprünglichen Ladungszustand ist, bildet die Basis der im Folgenden dargestellten Untersuchungsmethode zur Vermessung der Niveauverschiebung des He-Grundzustands. Hierbei werden Winkelverteilungen für einlaufende Ionen und Atome aufgenommen. Diese bilden das Verhalten der Mehrzahl der Projektile ab, kleine Unterschiede in den Ladungsanteilen auslaufender Projektile spielen deshalb hier keine Rolle. Bei der Neutralisation eines einlaufenden Ions am Abstand z ändert sich dessen Senkrechtenergie um (siehe Abschnitt 4.4)

$$\Delta E_{\perp} = E_{\text{Gewinn}} = V_{\text{He}^0}(z) - V_{\text{He}^+}(z) = \Delta E_{1s}(z) .$$

Der Senkrechtenergiegewinn E_{Gewinn} entspricht der Niveauverschiebung am Abstand der Neutralisation und wird (planare Oberflächengitterführung) direkt auf den Ausfallswinkel Φ_{aus} abgebildet:

$$E_{\text{Gewinn}} = E (\sin^2 \Phi_{\text{aus}} - \sin^2 \Phi_{\text{ein}}) . \quad (6.2)$$

Aufgrund der stochastischen Eigenschaft der AN tritt kein fester Neutralisationsabstand, sondern ein mit den entsprechenden Neutralisationswahrscheinlichkeiten gewichteter Abstandsbereich auf, sodass im Mittel

$$\langle E_{\text{Gewinn}} \rangle = \frac{\int_{\text{Traj.}} \frac{|dP^+(z)|}{dz} \Delta E_{1s}(z) dz}{\int_{\text{Traj.}} \frac{|dP^+(z)|}{dz} dz} \quad (6.3)$$

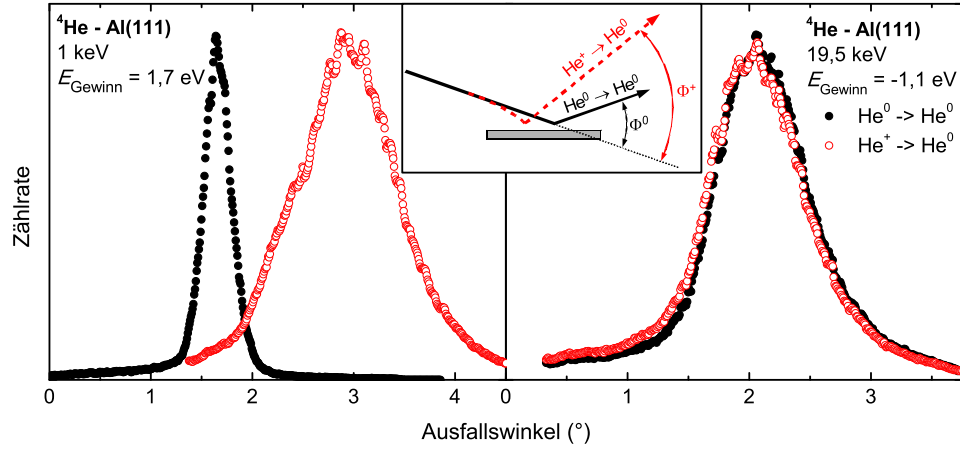


Abbildung 6.3: Polare Winkelverteilungen auslaufender He^0 -Atome für Streuung von 1 keV (links) und 19,5 keV (rechts) $^4\text{He}^0$ -Atomen (volle schwarze Kreise) und $^4\text{He}^+$ -Ionen (offene rote Kreise) an Al(111). Aus Maxima der Winkelverteilungen abgeleitete Senkrechtenergiegewinne E_{Gewinn} sind jeweils angegeben. Streuwinkel Φ^+/Φ^0 für einlaufende Ionen/Atome sind im Einsatz skizziert. Für Details siehe Text.

mit $dP^+ = -P^+\Gamma_{\text{AN}}dt = -P^+(z)\Gamma_{\text{AN}}\frac{dz}{v_{\perp}(z)}$ ist. Die Abstandsabhängigkeit der Neutralisationswahrscheinlichkeit pro Wegstrecke $\frac{|dP^+(z)|}{dz}$ kann anhand der Parameter Energie und Einfallswinkel variiert werden, wodurch, analog zur obigen Betrachtung bezüglich der AN-Rate, eine tomographische Abtastung der abstandsabhängigen Niveaushiftung ermöglicht wird.

Abbildung 6.3 zeigt polare Winkelverteilungen für die Streuung von 1 keV (links) und 19,5 keV (rechts) $^4\text{He}^0$ -Atomen (volle schwarze Kreise) und $^4\text{He}^+$ -Ionen (offene rote Kreise) an Al(111). Die aus den Maxima der Winkelverteilungen anhand von Gleichung (6.2) mit $\Phi_{\text{aus}}^{+-0} = \Phi^+ - \Phi_{\text{ein}}$ und $\Phi_{\text{ein}} = \frac{\Phi^0}{2}$ (spekulare Reflexion von He^0 , Φ^+/Φ^0 : Streuwinkel für einlaufende Ionen/Atome, siehe Einsatz in Abbildung 6.3) abgeleiteten mittleren Senkrechtenergiegewinne E_{Gewinn} sind jeweils angegeben.³ Im Fall der Streuung mit niedriger (Senkrecht-)Energie (links) ergibt sich $E_{\text{Gewinn}} = 1,7 \text{ eV}$ und damit eine positive Niveaushiftung im effektiven Neutralisationsbereich. Dies ist im Einklang mit der klassischen Bildladungswechselwirkung.

³Die Maxima stellen ein gutes Mass für die mittlere Verschiebung der Winkelverteilungen dar. Eine Auswertung der Maxima von transformierten Verteilungen als Funktion der auslaufenden Senkrechtenergie führt im Rahmen der angestrebten Genauigkeit der Größenordnung $\sim 0,1 \text{ eV}$ zum selben Ergebnis [108]. Es wird hier nicht der Mittelwert von Winkel- oder Senkrechtenergieverteilungen ausgewertet, da die Form der Verteilungen im Wesentlichen durch Gitterschwingungen (siehe Abschnitt 3.1.2) und nicht bzw. nur zum Teil durch die Niveaushiftung bestimmt wird. In den weiter unten dargestellten Analysen werden Winkelverteilungen anhand theoretischer Modelle berechnet und die Verteilungen oder deren Maxima direkt verglichen. Dabei werden die thermischen Verbreiterungen berücksichtigt.

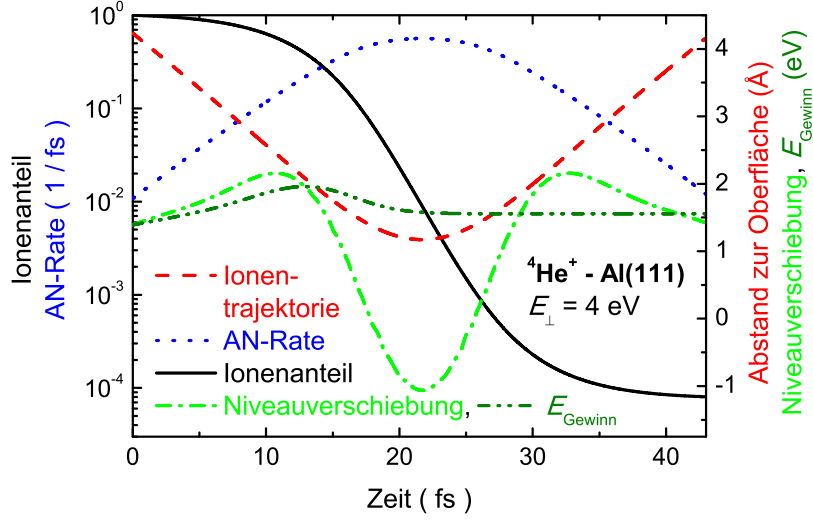


Abbildung 6.4: Wechselwirkungsszenario der Neutralisation von He^+ mit Senkrechterenergie 4 eV an Al(111) (Gleichungen (6.1) und (6.3)). Abstand zur Oberfläche (rote gestrichelte Kurve), AN-Rate (blaue gepunktete Kurve), Ionenanteil (schwarze durchgezogene Kurve), Niveaueverschiebung (hellgrüne punkt-gestrichelte Kurve) und Senkrechterenergiegewinn (dunkelgrüne punkt-punkt-gestrichelte Kurve) als Funktion der Zeit entlang Ionentrajektorie. Für Details siehe Text.

Im Fall der Streuung mit der höheren Senkrechterenergie (rechts), d. h. Neutralisationsabständen näher an der Oberfläche, ist $E_{\text{Gewinn}} = -1,1 \text{ eV}$ negativ.⁴ Dies impliziert, dass die He-1s-Niveaueverschiebung bei Annäherung an die Oberfläche zunächst positiv (entsprechend der klassischen Erwartung) ist, dann aber für kleinere Abstände das Vorzeichen wechselt. Im Rahmen dieser Messungen konnte erstmalig eine negative (nicht-klassische) Grundzustandsenergieverschiebung für ein Edelgasatom vor einer Metalloberfläche experimentell nachgewiesen werden [88].

In Abbildung 6.4 ist das Wechselwirkungsszenario anhand der Neutralisation von He^+ mit einer Senkrechterenergie von 4 eV an Al(111) (Gleichungen (6.1) und (6.3)) zusammengefasst. Die rote gestrichelte Kurve zeigt die Trajektorie (Abstand z zur obersten Atomlage als Funktion der Zeit t)⁵ der

⁴Aufgrund der höheren Energie sind die relativen Verschiebungen der Winkelverteilungen kleiner als im linken Bild. Die Verschiebungen sind aber dennoch definiert und deutlich größer als die Winkelauflösung des Experiments.

⁵Berechnung für OCB-Potential mit Niveaueverschiebung von Valdés *et al.* [84] inklusive Beiträgen aufgrund thermischer Schwingungen der Targetatome (siehe unten).

Ionen, die nicht neutralisiert werden.⁶ Die AN-Rate⁷ entlang der Trajektorie ist als gepunktete blaue Kurve gezeigt. Ionen werden durch AN neutralisiert, sodass der Ionenanteil (schwarze durchgezogene Kurve) entlang der Trajektorie von 1 auf etwa 10^{-4} fällt. Ein Großteil der Ionen wird in einem Zeitfenster von etwa 5 fs neutralisiert während der endgültige Ladungszustand entlang eines größeren Bereichs der Trajektorie innerhalb von etwa 40 fs durch Integration der AN-Rate in einem Abstandsbereich von etwa 1–4 Å bestimmt wird. Die Niveauverschiebung entlang der Trajektorie⁸ ist als hellgrüne punkt-gestrichelte Kurve gezeigt. Der sich durch Integration entlang der Trajektorie ausbildende Senkrechterenergiegewinn $\langle E_{\text{Gewinn}} \rangle$ ist als dunkelgrüne punkt-punkt-gestrichelte Kurve gezeigt. Dieser wird durch die Niveauverschiebung im Abstandsbereich, in dem die meisten Ionen neutralisiert werden (hier $\sim 1,5\text{--}2,5$ Å), bestimmt. Er bleibt deshalb, obwohl die Niveauverschiebung für einen Großteil der Ionentrajektorie negativ ist, positiv, da in diesem Bereich nur noch wenige Ionen neutralisiert werden, die die Winkelverteilung praktisch nicht mehr beeinflussen.

Im Folgenden wird die Sensitivität von Ladungsverteilungen P^+ und Senkrechterenergiegewinnen E_{Gewinn} auf die AN-Rate Γ_{AN} und die Niveauverschiebung ΔE_{1s} noch einmal ausführlicher demonstriert und diskutiert. Dies erfolgt durch die Berechnung von P^+ und E_{Gewinn} ⁹ bei Variation von Γ_{AN} sowie ΔE_{1s} mittels eines Faktors.¹⁰ Abbildung 6.5 a (b) zeigt P^+ (E_{Gewinn}) als Funktion des Faktors für die Variation von Γ_{AN} (gestrichelte schwarze Kurve) sowie ΔE_{1s} (durchgezogene schwarze Kurve). Man erkennt die anhand der Gleichungen (6.1) und (6.3) erwartete ausgeprägte Sensitivität des He^+ -Anteils auf die AN-Rate und des Senkrechterenergiegewinns auf die Niveauverschiebung. Da die Niveauverschiebung nach Gleichung (4.3) in das Wechselwirkungspotential für Ionen eingeht und somit die Trajektorie beeinflusst, wirkt sich auch die Niveauverschiebung (wenn auch schwächer) auf den He^+ -Anteil aus. Ebenso wird der Senkrechterenergiegewinn durch die AN-Rate beeinflusst, da diese den Abstandsbereich der Umladung, d. h. den Sensitivitätsbereich auf die Niveauverschiebung, festlegt. Obwohl der He^+ -Anteil und der Senkrechterenergiegewinn eine ausgeprägte Empfindlich-

⁶Entlang der Trajektorie wird ein Großteil der Ionen neutralisiert. Die neutralen Atome werden nicht weiter verfolgt, da sie bezüglich des Umladungsszenarios, dass die Überlebenswahrscheinlichkeit für Ionen und den Senkrechterenergiegewinn bestimmt, passiv sind. Die durch Gleichungen (6.1) und (6.3) gegebenen Größen werden im Regime der planaren Oberflächengitterführung allein durch Integration entlang der eindeutigen Ionentrajektorie bestimmt. Ansätze jenseits dieser sehr guten Näherung werden weiter unten diskutiert.

⁷LCAO AN-Rate von Valdés *et al.* [84] für die „on-top“ Position erhöht um Faktor 1,31 zur korrekten Reproduktion der Überlebenswahrscheinlichkeit für Ionen (siehe unten).

⁸ He -1s-Niveauverschiebung von Valdés *et al.* [84] gemittelt parallel zur Oberfläche (planare Gitterführungstheorie) unter Berücksichtigung thermischer Schwingungen der Targetatome (siehe unten).

⁹Bestimmt aus den Maxima simulierter Streuverteilungen (siehe unten).

¹⁰„on-top“ LCAO AN-Rate und Niveauverschiebung von Valdés *et al.* [84] gemittelt parallel zur Oberfläche inklusive thermischer Schwingungen (siehe unten).

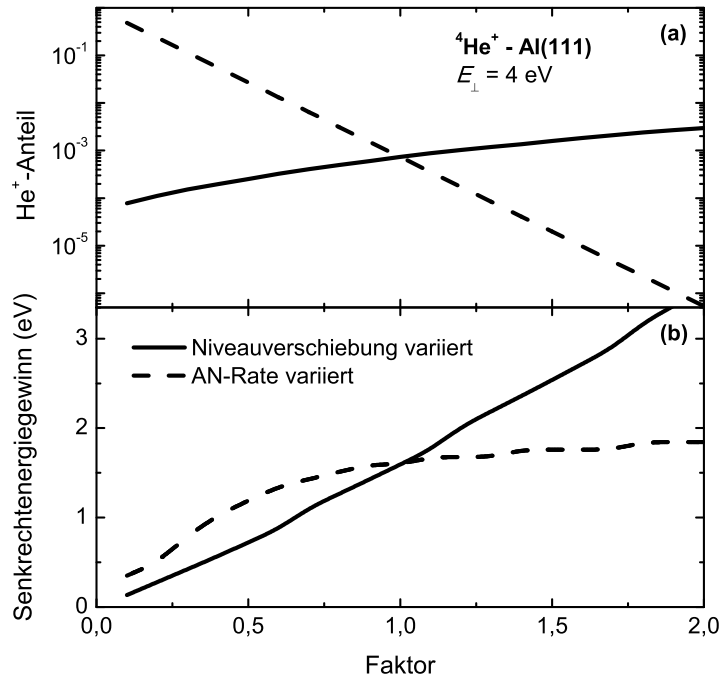


Abbildung 6.5: Bild a: He⁺-Überlebenswahrscheinlichkeit P^+ , Bild b: Senkrechterenergiegewinn E_{Gewinn} als Funktion des Faktors für die Variation der AN-Rate Γ_{AN} (gestrichelte schwarze Kurve) sowie der Niveaushift ΔE_{1s} (durchgezogene schwarze Kurve). Für Details siehe Text.

keit auf die AN-Rate und die Niveaushift aufweisen zeigt sich, dass letztere aufgrund dieser Kopplungen nicht gleichzeitig eindeutig aus den experimentellen Daten abgeleitet werden können. Die entsprechende Ableitung nur eines Parameters, AN-Rate oder Niveaushift, wäre zwar eindeutig, der gegenwärtige Kenntnisstand der Atom-Oberflächen-Wechselwirkung reicht allerdings für eine hinreichend exakte Festlegung des jeweils anderen Parameters nicht aus. Deshalb wird in dieser Arbeit auf entsprechende Ableitungen/Anpassungen verzichtet. Die experimentellen Daten werden nur zu einem sehr empfindlichen Test theoretischer Modelle verwendet. Für weitere diesbezügliche Beispiele und Analysen wird auf Referenz [97] verwiesen.

6.2 Einordnung in das physikalische Umfeld

In diesem Abschnitt wird auf das physikalische Umfeld der Studien zur AN, Niveaushift und Ionisation von Edelgasen (insbesondere He) vor Metalloberflächen eingegangen. Eine Einführung in die zugrundeliegenden Konzepte ist bereits im Teil I der Arbeit erfolgt.

Seit den Pionierarbeiten von Hagstrum [7, 25] wurden eine Vielzahl von experimentellen Arbeiten dem Studium der Neutralisation von He⁺-

Ionen vor Metalloberflächen gewidmet [3, 5, 11, 18, 60–75]. Diese umfassen das Studium von Auger-Elektronenspektren sowie Ladungszuständen und Winkelverteilungen gestreuter Projektile. Messungen zu effektiven Abständen der Neutralisation von He^+ -Ionen vor Metalloberflächen mit Senkrechtereignissen von einigen eV anhand von Elektronenspektren [7, 25, 67, 68] oder Winkelverteilungen streifend gestreuter Projektile [70] erfolgten indirekt durch Bestimmung der He-1s-Niveauverschiebung am Abstand der Neutralisation. Hierzu wurden die Hochenergiekante von Elektronenspektren oder Verschiebungen von Winkelverteilungen (siehe vorheriger Abschnitt) untersucht. Entsprechende Studien ergeben konsistent eine He-1s-Niveauverschiebung am Abstand der Neutralisation von $\Delta E_{1s} \sim 2$ eV, die, unter Annahme der Gültigkeit der klassischen Bildladungswechselwirkung, Abständen der AN von etwa 7 a.u. vor der Oberfläche zugeordnet wurde. Die entsprechenden AN-Raten sind mehrere Größenordnungen größer als theoretische Raten [18, 76–84], die eine Neutralisation etwa 3 a.u. vor Metalloberflächen vorhersagen (siehe Abbildung 5.5).

Anhand der Messung von Ladungsanteilen für die Streuung von keV He^+ -Ionen unter steilem Einfall von Metalloberflächen (LEIS-Regime) wurden sog. charakteristische Geschwindigkeiten von etwa

$$v_c = \int_{z_{\min}}^{\infty} \Gamma_{\text{AN}} dz \sim 0,1 \text{ a.u.}$$

abgeleitet [5, 11, 60, 69, 267], die dem Integral der AN-Rate bis zum minimalen Abstand der Annäherung an die Oberfläche z_{\min} entsprechen.¹¹ Da $z_{\min} \lesssim$ einige 0,1 a.u. und die AN-Rate für Abstände $z > z_{\text{Jellium}}$ jenseits der Jellium-Kante nahezu exponentiell mit einer charakteristischen Länge von etwa $z_{\text{Zerfall}} \sim 1$ a.u. abfällt, wird v_c durch den Bulk-Wert der Rate bei $z \leq z_{\text{Jellium}}$ dominiert. Damit ergibt sich eine Abschätzung der AN-Rate von

$$\Gamma_{\text{AN}}(z) \sim \begin{cases} \Gamma_0 & : z \leq z_{\text{Jellium}} \\ \Gamma_0 \exp\left(-\frac{z - z_{\text{Jellium}}}{z_{\text{Zerfall}}}\right) & : z > z_{\text{Jellium}} \end{cases}$$

mit $\Gamma_0 = \frac{0,1}{3}$ a.u. in recht guter Übereinstimmung mit theoretischen Raten (siehe Abbildung 5.5). Der wahrscheinlichste Abstand der Neutralisation nach Gleichung (5.7) für ein $^4\text{He}^+$ -Ion mit $E_{\perp} = 5$ eV und $z_{\text{Jellium}} \sim 2$ a.u. ist 3,6 a.u. vor der Oberfläche, wobei LEIS allerdings nur eine stark reduzierte Sensitivität auf diesen Abstandsbereich aufweist und die Gültigkeit

¹¹Im LEIS-Regime sind die einlaufende v_{\perp}^{ein} und die auslaufende v_{\perp}^{aus} Geschwindigkeit (bis auf den harten Stoß mit einem Targetatom am Umkehrpunkt der Trajektorie bei dem allerdings auch die AN-Rate aufgrund der Niveauverschiebung effektiv ausgeschaltet wird (siehe unten)) konstant. Unterhalb der energetischen Schwelle für resonante Prozesse in harten Stößen [5, 60, 69, 312] folgt deshalb nach Gleichung (6.1) $P^+ = \exp\left(-\int_{z_{\min}}^{\infty} \frac{\Gamma_{\text{AN}} dz}{v_{\perp}^{\text{eff}}}\right) = \exp\left(-\frac{v_c}{v_{\perp}^{\text{eff}}}\right)$, wobei $\frac{1}{v_{\perp}^{\text{eff}}} = \frac{1}{|v_{\perp}^{\text{ein}}|} + \frac{1}{|v_{\perp}^{\text{aus}}|}$.

der angesetzten Abstandsabhängigkeit vorausgesetzt werden muss. Des Weiteren ist LEIS im Wesentlichen sensitiv auf die AN-Rate für die „on-top“ Position, während Experimente im Regime der streifenden Streuung und Elektronenspektren bei üblicher Geometrie über die Elementarzelle gemittelte Werte abbilden. Aufgrund des komplexen Zusammenhangs der AN-Rate mit der He-1s-Niveauverschiebung wird ein Vergleich weiter erschwert. Alle in dieser Arbeit verwendeten AN-Raten sind konsistent mit v_c -Werten aus LEIS-Experimenten.

Wege zur Auflösung der Diskrepanz zwischen den experimentell indirekt mittels der klassischen Bildladungswechselwirkung und der theoretisch sowie mittels LEIS ermittelten AN-Raten wurden von Merino *et al.* [85], More *et al.* [82] und van Someren *et al.* [71] diskutiert. Diese basieren auf einer gegenüber der klassischen Bildladungswechselwirkung für Abstände $z \lesssim 7$ a.u. vor der Oberfläche deutlich modifizierten He-1s-Niveauverschiebung. Dies ist im Einklang mit neueren theoretischen Rechnungen, die eine deutliche Reduktion der Niveauverschiebung nahe der Oberfläche bis hin zu negativen Werten aufgrund der chemischen Wechselwirkung mit dem Leitungsband der Metalloberfläche (Hybridisierung) vorhersagen [82, 84, 85, 266] (siehe Abbildung 4.4). Vergleichbare theoretische Niveauverschiebungen existieren ebenfalls für den Grundzustand von H [313], für angeregte Zustände von He vor einer Al-Oberfläche [82, 293, 294] und weitere Systeme [314]. Diese Situation war Ausgangspunkt der Arbeit des Autors.

Der eindeutige experimentelle Nachweis, dass He⁺-Ionen mit Senkrechterenergien von einigen eV in der Tat in der Nähe der Oberfläche mit gegenüber dem resonanten Ladungstransfer deutlich reduzierten Raten neutralisiert werden, erfolgte durch die Beobachtung von Anteilen von keV He⁺-Ionen, die die streifende Streuung mit der Oberfläche in ihrem ursprünglichen Ladungszustand überleben [86, 87, 92, 93]. Für ein Szenario der effizienten Neutralisation weit vor der Oberfläche wären entsprechende Anteile unmessbar klein. Ein konsistentes alle Messungen einschließendes Bild ergab sich durch den direkten experimentellen Nachweis einer reduzierten sogar negativen He-1s-Niveauverschiebung nahe der Oberfläche anhand von Studien zur Variation der Hochenergiekante von Elektronenspektren [66]¹² sowie Verschiebungen von Winkelverteilungen für die streifende Streuung von He-Atomen und -Ionen als Funktion der Senkrechterenergie (Variation des Neutralisationsabstands, siehe vorangegangener Abschnitt) [88]. Letztere Messungen basieren auf einem Vorschlag von More *et al.* [82].

Aktuelle experimentelle Untersuchungen umfassen das Studium der Neutralisation von He⁺ an verschiedenen Oberflächen ein- und desselben Materials [90, 91, 93, 96, 99, 267], wobei ausgeprägte Unterschiede in den An-

¹²Ähnliche wie in Referenz [66] beobachtete Verschiebungen der Hochenergiekante von Elektronenspektren bei Variation der Ionenenergie werden auch Verbreiterungsmechanismen (insbesondere Lebensdauerbreiterung) zugeschrieben [7, 25, 281, 283, 315].

teilen überlebender Ionen beobachtet werden. Diese lassen sich auf Basis der unterschiedlichen Lage der Jellium-Kanten verstehen, welche als Referenzabstand für die Elektronendichte ebenso die Abstandsabhängigkeit der AN-Rate maßgeblich bestimmen. Im Rahmen von sog. Matrixeffekten, d. h. einer Abhängigkeit der Überlebenswahrscheinlichkeit eines an einem Oberflächenatom unter steilem Einfall gestreuten He^+ -Ions von der Umgebung des Streuzentrums, stellen entsprechende Effekte eine wesentliche Unsicherheit von LEIS-Studien von Elementkonzentrationen und geometrischen Strukturen an Oberflächen dar [5, 11, 69, 267]. Untersuchungen der Flächenabhängigkeit der Grundzustandsenergieverschiebung wurden erstmals im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt [99]. Für den klassischen Bereich $z \gtrsim 7$ a.u. sind deutlich kleinere Verschiebungen der Referenzposition vorhergesagt [269, 270] (siehe Abschnitt 4.4).

In dieser Dissertation werden experimentelle Daten zur Neutralisation und Grundzustandsenergieverschiebung von He vor Al(111)-, Al(100)- und Al(111)-Oberflächen vorgestellt und mit dreidimensionalen Monte-Carlo-Simulationen auf Basis von theoretischen AN-Raten und Niveauverschiebungen verglichen (Kollaboration mit Dr. D. Valdés und Prof. R. C. Monreal (Madrid)). Während die Anteile überlebender Ionen ähnliche Matrixeffekte aufzeigen wie sie für Ag [90, 91, 93] und Cu [267] beobachtet werden, zeigt die Grundzustandsenergieverschiebung kleinere Unterschiede für die verschiedenen Teilflächen. Aufgrund der quantitativen Übereinstimmung von Theorie und Experiment zeigt sich, dass ein sehr gutes mikroskopisches Verständnis dieses Modellsystems der Ionen-Oberflächen-Wechselwirkung erreicht wurde. Damit existiert eine solide Basis für das Studium komplexerer Probleme wie der Neutralisation von He^+ -Ionen an Metalloberflächen mit einer vom Jellium-Modell abweichenden elektronischen Struktur (Oberflächenzustand [191], lokalisierten *d*-Elektronen [89–91, 93, 267], magnetischen Oberflächen [61, 62]), die Neutralisation von spin-polarisierten [61–66, 273–280] oder anderen Edelgasen [7, 25, 282, 315–317]. Des Weiteren ist die Grundlage für das Studium des Regimes höherer Energien von einigen bis einigen zehn keV gelegt, wo zusätzliche Ladungstransferprozesse wie die AI [3, 98, 102, 290, 309, 310] oder auch RI und RN in harten Stößen [5, 60, 69, 312] mit Targetatomen ins Spiel kommen. Das Studium von komplexeren Systemen in dieser Arbeit umfasst die Systeme He-Be(0001) (projizierte Bandlücke mit Oberflächenzustand, Kollaboration mit A. Sarasola, Dr. V. M. Silkin und Prof. A. Arnau (San Sebastian)) und Ni(110) (magnetische Oberfläche mit lokalisierten *d*-Elektronen, Kollaboration mit Prof. R. C. Monreal (Madrid)) sowie $\text{p}(2 \times 1)\text{O}/\text{Ni}(110)$ und $\text{p}(3 \times 1)\text{O}/\text{Ni}(110)$ -Überstrukturen. Des Weiteren werden die Ionisation von He an Al(111) und die Neutralisation und Grundzustandsenergieverschiebung von Ne an Al(111), Al(100) und Al(110) studiert.

Ein quantitatives Verständnis der Ladungsanteile im Regime der Ionisation streifend gestreuter Projektile mit Energien von einigen bis einigen zehn

keV lag bisher nicht vor. In vorangegangenen Arbeiten wurden Schwellen der Ionisation in harten Stößen bei steilem Einfall [5, 60, 69, 312] und energetische Schwellen der AI (siehe Abschnitt 5.3.2) bei streifender Streuung [3, 102, 290, 309, 310] von He-Atomen bestimmt. Erstere sind experimentell relativ gut charakterisiert, lassen sich aber aufgrund der dominanten Rolle der Parallelbewegung im Regime der streifenden Streuung nicht direkt übertragen. Letztere Untersuchungen zur AI sind auf die Vermessung energetischer Schwellen und den Vergleich mit einer theoretischen Schwelle beschränkt unterhalb derer AI verboten ist. Ein quantitatives Verständnis dieses Regimes an der Schwelle des Auftretens von Ionisationsprozessen wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit in Zusammenarbeit mit Dr. D. Valdés und Prof. R. C. Monreal (Madrid) für die streifende Streuung von He an Al(111) entwickelt. Es zeigt sich, dass die AI ebenso wie die RI an harte Stöße mit thermisch ausgelenkten Targetatomen gebunden ist, wodurch sich eine charakteristische Zeitskala von einigen 10 as ergibt. Auf Basis des quantitativen Verständnisses der Neutralisation für He^+ -Al(111) ergibt sich dadurch die faszinierende Möglichkeit, die Attosekunden-Elektronendynamik [24] des Ionisationsprozesses unter definierten Bedingungen zu studieren. Neben diesen grundlegenden Aspekten können diese Arbeiten zum Verständnis von Kollisionskaskaden für keV Atome in Festkörpern beitragen. Bei diesen stellt die Anregung von „heißen Elektronen“ in harten Stößen einen wesentlichen Mechanismus der Energiedissipation dar [318].

Weitere Details zum Bezug der Untersuchungen dieser Arbeit zu anderen Arbeiten werden in den jeweiligen Abschnitten angegeben.

Kapitel 7

He - Al(111), Al(100), Al(110): Neutralisation und Niveauverschiebung

In diesem Kapitel werden experimentelle Daten zur Überlebenswahrscheinlichkeit von He^+ -Ionen und zu Verschiebungen von Winkelverteilungen für die Streuung von He^+ -Ionen und He^0 -Atomen an Al(111)-, Al(100)- und Al(110)-Oberflächen vorgestellt und bezüglich der AN-Rate und Grundzustandsenergieverschiebung analysiert. Zunächst wird der Modellcharakter des Systems He^+ -Al für die AN anhand von Isotopeneffekten demonstriert, die die Existenz einer wohldefinierten AN-Rate belegen. Im Anschluss folgen die Untersuchungen zur Wechselwirkung von He mit drei unterschiedlichen niedrig-indizierten Al-Flächen. Zunächst werden die experimentellen Daten vorgestellt, dann folgen die Beschreibung des theoretischen Modells, ein Vergleich der theoretischen Vorhersage mit den experimentellen Daten und eine abschließende Diskussion. Ein Teil der theoretischen Beschreibung wurde in Zusammenarbeit mit Dr. D. Valdés und Prof. R. C. Monreal (Madrid) erarbeitet.

7.1 Studie zur Existenz einer einzelnen definierten Neutralisationsrate mittels Isotopeneffekt

Die Messung von Überlebenswahrscheinlichkeiten für die Streuung von Ionen der Isotope ^3He und ^4He unter gleichen Bedingungen (E , Φ_{ein}) bietet die Möglichkeit, das Wechselwirkungsszenario der Neutralisation entlang einer für $^3\text{He}^+$ und $^4\text{He}^+$ identischen Trajektorie (planare Oberflächengitterführung, gleiches Potential) auf verschiedenen Zeitskalen (unterschiedliche Masse von ^3He und ^4He) zu untersuchen. Die Transformation der Zeitskala gibt Aufschluss über die Komplexität des Wechselwirkungsszenarios. Für

ein komplexes Neutralisationsszenario, wie es z. B. für den Einfang von zwei Elektronen bei der Neutralisation von He^{2+} zu erwarten ist, ergeben sich aufgrund der einzelnen Teilprozesse bei einer verkürzten Wechselwirkungszeit charakteristische Unterschiede. Diese kommen dadurch zustande, dass zunächst ein Teilschritt abgeschlossen werden muss (z. B. der Elektroneneinfang $\text{He}^{2+} \rightarrow \text{He}^+$) bevor der nächste Teilschritt (z. B. $\text{He}^+ \rightarrow \text{He}^0$) des Neutralisationsszenarios erfolgen kann. Für einen Neutralisationsprozess, der mit einer einzigen Rate (nur ein Teilschritt oder klar z. B. durch unterschiedliche relevante Abstandsbereiche getrennte Teilschritte) beschrieben werden kann, treten entsprechende Verzögerungseffekte nicht auf.

Die Zeitskalen für die Streuung von ^3He und ^4He unterscheiden sich um den Faktor $\sqrt{\frac{3}{4}} = 0,866$. Aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit der Überlebenswahrscheinlichkeit für Ionen P^+ von der Wechselwirkungszeit hat dies deutliche Konsequenzen auf die Ladungsanteile. Anhand von Gleichung (6.1) lässt sich die Massenabhängigkeit von P^+ für den Ein-Stufen-Prozess $\text{He}^+ \xrightarrow{\text{AN}} \text{He}^0$ mit $|v_\perp(z)| = \sqrt{\frac{2E_\perp^{\text{kin}}(z)}{M}}$ ($E_\perp^{\text{kin}}(z) = E_\perp - V_{\text{He}^+}(z)$: kinetische Senkrechterenergie, $E_\perp = E \sin^2 \Phi_{\text{ein}}$, M : Masse) wie folgt ausparieren:

$$\frac{\ln P^+}{\sqrt{M}} = - \int_{\text{Traj.}} \frac{\Gamma_{\text{AN}}(z) dz}{\sqrt{2E_\perp^{\text{kin}}(z)}}, \quad (7.1)$$

wobei die rechte Seite dieses Ausdrucks für beide Isotope identisch ist. Für ein komplexeres Wechselwirkungsszenario, das nicht mittels einer einzigen Rate beschrieben werden kann, funktioniert die Skalierung $\frac{\ln P^+}{\sqrt{M}} = \text{konstant}$ nicht.¹

Obwohl theoretische Rechnungen [82] vorhersagen, dass die einfach angeregten $\text{He } 1s2\ell$ Zustände bei Annäherung an die Oberfläche oberhalb des Fermi-Niveaus verbleiben, kann die Formierung von He^* aufgrund der ungenauen Kenntnis der exakten Niveauverschiebungen der Zustände, der Lebensdauer verbreiterung und der „Aufweichung“ der Fermi-Kante durch die Doppler-Fermi-Dirac Verteilung nicht vollkommen ausgeschlossen werden. Es bleibt deshalb zu hinterfragen, ob eine (temporäre) Besetzung angeregter Zustände das Neutralisationsszenario von He^+ -Al beeinflusst und die Anteile überlebender Ionen modifiziert. Dies geschieht im Folgenden zum einen durch Messungen zum Isotopeneffekt und durch die Verwendung von verschiedenen Strahlenergien E bei konstanter Senkrechterenergie E_\perp (Modifikation der „Aufweichung“ Fermi-Kante). Beide Messungen ergeben keine

¹Für einen zweistufigen Prozess $|0\rangle \xrightarrow{\Gamma_{10}} |1\rangle \xrightarrow{\Gamma_{21}} |2\rangle$ mit $\Gamma_{10} = \alpha\Gamma_{21}$ ergibt sich z. B. für die Population des mittleren Zustands $P_1 = \frac{\alpha}{1-\alpha} [\exp(-\sqrt{M}\alpha\tau_{21}) - \exp(-\sqrt{M}\tau_{21})]$ mit $\tau_{21} = \int_{\text{Traj.}} \frac{\Gamma_{21}(z) dz}{\sqrt{2E_\perp^{\text{kin}}(z)}}$, wobei $\frac{\ln P^+}{\sqrt{M}} \neq \text{konstant}$. Eine vergleichbare Situation könnte im Fall relevanter Populationen von angeregten Zuständen des He als Teil des Neutralisationsszenarios auftreten: $\text{He}^* \xrightarrow{\text{RI}} \text{He}^+ \xrightarrow{\text{AN}} \text{He}^0$.

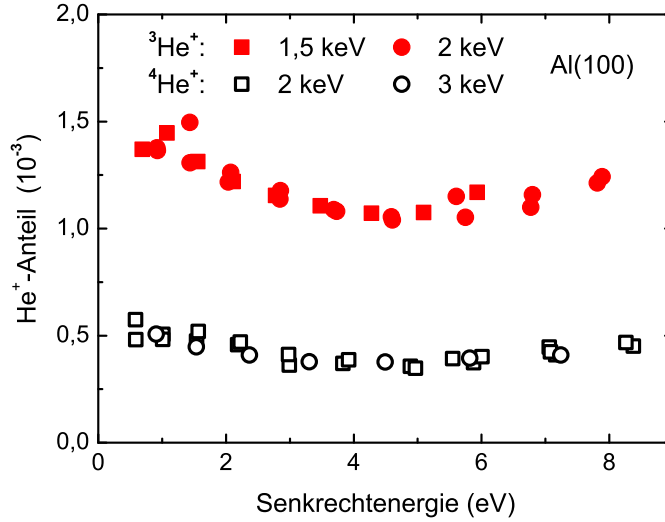


Abbildung 7.1: Anteile überlebender Ionen P^+ als Funktion der Senkrechtenergie E_{\perp} für Streuung von $^3\text{He}^+$ (rote volle Symbole, $E = 1,5$ keV (Quadrate) und 2 keV (Kreise)) und $^4\text{He}^+$ (schwarze offene Symbole, $E = 2$ keV (Quadrate) und 3 keV (Kreise)) an Al(100).

Hinweise auf ein komplexes Neutralisationsszenario für He^+ und belegen (im Rahmen der Messgenauigkeit) die Existenz einer wohldefinierten Neutralisationsrate. Die Aussagekraft des Isotopeneffekts wird durch Messungen zur Neutralisation von He^{2+} bestätigt, wobei sich erwartungsgemäß ein komplexeres Neutralisationsszenario ergibt, dessen Beschreibung mittels einer effektiven Rate prinzipiell nicht möglich ist.

Abbildung 7.1 zeigt Anteile überlebender Ionen P^+ als Funktion der Senkrechtenergie E_{\perp} für die Streuung von $^3\text{He}^+$ (rote volle Symbole) und $^4\text{He}^+$ (schwarze offene Symbole) an Al(100) mit Energien $E = 1,5\text{--}3$ keV. Reionisationsprozesse können in diesem Parameterbereich vernachlässigt werden (siehe Abbildung 6.2 und Abschnitt 7.2). Aufgrund der reduzierten Wechselwirkungszeit sind die Ladungsanteile für die Streuung von $^3\text{He}^+$ etwa um einen Faktor drei größer als für die Streuung von $^4\text{He}^+$. Die Überlebenswahrscheinlichkeit hängt nur von der Senkrechtbewegung ab und ist unabhängig von der Geschwindigkeit der Parallelbewegung („Aufweichung“ der Fermi-Kante durch die Doppler-Fermi-Dirac Verteilung). Dies ist ein erstes Indiz, dass die Besetzung angeregter He^* Zustände eine untergeordnete Rolle im Neutralisationsszenario spielt.

In Abbildung 7.2 sind He^+ -Anteile für die Streuung von $^3\text{He}^{2+}$ (grüne volle Symbole) und $^4\text{He}^{2+}$ (blaue offene Symbole) gezeigt. Ebenso wie für die Neutralisation von einfach-geladenem He werden für die Neutralisation von doppelt-geladenem He ausgeprägte Isotopeneffekte beobachtet. Das komplexe Neutralisationsszenario [13, 51, 53, 54, 319, 320] (siehe auch

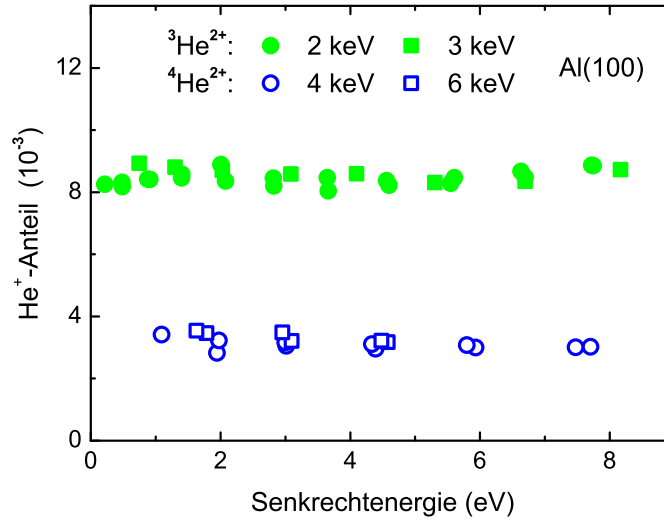


Abbildung 7.2: Anteile von He^+ -Ionen als Funktion der Senkrechterenergie E_{\perp} für Streuung von $^3\text{He}^{2+}$ (grüne volle Symbole, $E = 2$ keV (Kreise) und 3 keV (Quadrate)) und $^4\text{He}^{2+}$ (blaue offene Symbole, $E = 4$ keV (Kreise) und 6 keV (Quadrate)) an Al(100).

Teil III der Dissertation), das die Besetzung von angeregten Zuständen beinhaltet, führt zu Verzögerungen bei der Besetzung der ersten $1s$ Leerstelle. Da die Formierung des $\text{He } 1s^2$ Grundzustands durch AN (oder einen anderen Auger-Mechanismus) erst im Anschluss erfolgen kann, ist die zur finalen Neutralisation zur Verfügung stehende Zeit im Vergleich zur Neutralisation von einfach-geladenen Ionen reduziert. Dies ist die Ursache für die für die Streuung von He^{2+} gegenüber von He^+ um etwa eine Größenordnung erhöhten Ionenanteile.

Abbildung 7.3 zeigt nach Gleichung 7.1 skalierte Ladungsanteile $\frac{\ln P^+}{\sqrt{M}}$ als Funktion der Senkrechterenergie für die Streuung von $^3\text{He}^+$ (rote volle Kreise), $^4\text{He}^+$ (schwarze offene Kreise), $^3\text{He}^{2+}$ (grüne volle Quadrate) und $^4\text{He}^{2+}$ (blaue offene Quadrate) an Al(100). Für einfach-geladene Ionen funktioniert die Skalierung des Isotopeneffekts im Rahmen der Messgenauigkeit perfekt, während sie für die Neutralisation von doppelt-geladenem He erwartungsgemäß deutliche Abweichungen zeigt. Dies belegt, dass die Neutralisation von einfach-geladenen He^+ -Ionen an Al(100) durch einen einzigen Prozess (AN) mit einer wohldefinierten Rate dominiert wird.² Da die Austrittsarbeiten für

²In Referenz [96] ist eine Beispielrechnung dargestellt, die die Sensitivität der Daten auf Besetzungen angeregter Zustände weiter untermauert. Aufgrund der Komplexität der Ion-Oberflächen-Wechselwirkung (ungenauere Kenntnis der exakten Niveaushiftungen und resonanten Ladungstransferraten) für angeregte $\text{He } 1s2\ell$ Zustände können hier keine oberen Schranken für die Besetzung von angeregten Zuständen als Funktion des Abstands zur Oberfläche oder der Senkrechterechnung angegeben werden. Es lässt sich nur feststellen, dass die Formierung angeregter Zustände einen im Rahmen der Messgenauig-

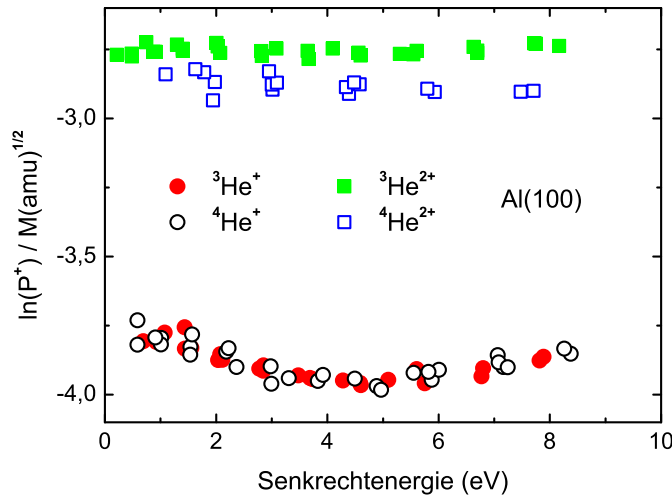


Abbildung 7.3: Nach Gleichung 7.1 bezüglich des Isotopeneffekts skalierte Ladungsanteile $\frac{\ln P^+}{\sqrt{M}}$ als Funktion der Senkrechtenergie für die Streuung von $^3\text{He}^+$ (rote volle Kreise), $^4\text{He}^+$ (schwarze offene Kreise), $^3\text{He}^{2+}$ (grüne volle Quadrate) und $^4\text{He}^{2+}$ (blaue offene Quadrate) an Al(100).

die anderen in dieser Arbeit untersuchten Flächen vergleichbar oder größer sind, werden auch dort in guter Übereinstimmung mit der Literatur (siehe Kapitel 5 und 6) keine wesentlichen Abweichungen von einem einstufigen Neutralisationsszenario erwartet.

7.2 Experimentelle Daten

In diesem Abschnitt werden experimentelle Daten zu Anteilen überlebender He^+ -Ionen P^+ und Senkrechtenergiegewinnen von He^+ -Ionen E_{Gewinn} zur Untersuchung der AN-Rate und Grundzustandsenergieverschiebung für He vor Al(111)-, Al(100)- und Al(110)-Oberflächen zusammengetragen. Die Messmethoden wurden bereits in Abschnitt 6.1 vorgestellt.

7.2.1 Anteile überlebender Ionen

In Abbildung 7.4 (a) sind He^+ -Anteile als Funktion der Senkrechtenergie $E_{\perp} = E \sin^2 \Phi_{\text{ein}}$ für die Streuung von $^4\text{He}^+$ -Ionen (volle Symbole) und $^4\text{He}^0$ -Atomen (offene Symbole) mit den angegebenen Energien E an Al(111) gezeigt. Insbesondere für die zwei kleinsten Energiebereiche sind die Ladungsanteile für einlaufende Ionen etwa eine Größenordnung größer als für einlaufende Atome. Dies belegt, dass einlaufende Ionen an der Oberfläche

keit vernachlässigbaren Einfluss auf die finale Ladungsverteilung hat. Die AN-Raten lassen sich somit anhand von Anteilen überlebender He^+ -Ionen definiert studieren.

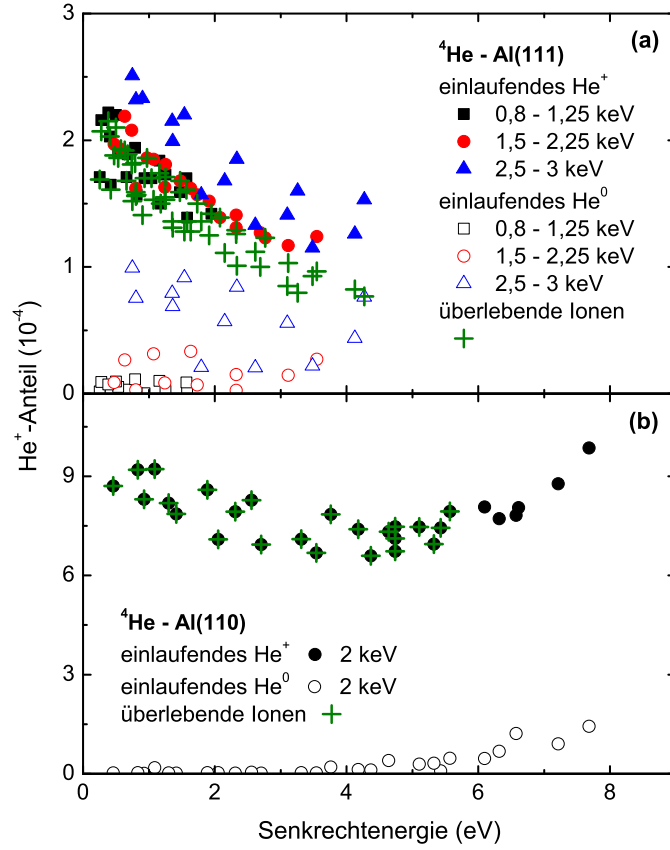


Abbildung 7.4: Ionenanteil für Streuung von $^4\text{He}^+$ -Ionen (volle Symbole) und $^4\text{He}^0$ -Atomen (offene Symbole) mit angegebenen Energien an Al(111) (a) und Al(110) (b) als Funktion der Senkrechterenergie. Grüne Pluszeichen: Anteile überlebender Ionen. Ladungsanteile für Streuung von He^0 an Al(110) stellen experimentelle obere Schranken dar. Für Details siehe Text.

nicht vollständig neutralisiert werden, sondern ein Teil der Ionen den Streuprozess in ihrem ursprünglichen Ladungszustand überlebt, während Beiträge aufgrund einer Reionisation bereits neutralisierter Projektile vernachlässigt werden können. Für Energien $E \gtrsim 3$ keV setzen Ionisationsprozesse ein. Diese äußern sich in erhöhten Ladungsanteilen für einlaufende Atome und werden in Kapitel 10 diskutiert. Die He^+ -Anteile für die Streuung von He^+ -Ionen sind von der Größenordnung 10^{-4} . Zerlegt in eine Produktwahrscheinlichkeit für die ein- und auslaufende Trajektorie bedeutet dies, dass etwa 99% der Ionen auf der einlaufenden Trajektorie neutralisiert werden. Da die Reionisationsprozesse des Weiteren an Abstände nahe der Umkehrpunkte der Trajektorien gebunden sind, können Beiträge zu den He^+ -Anteilen aufgrund von Reionisationsprozessen durch Subtraktion der He^+ -Anteile für einlaufende He^0 -Atome von denen für einlaufende He^+ -Ionen (mit einem re-

lativen Fehler auf Prozentniveau) korrigiert werden.³ Dadurch erhält man Anteile überlebender Ionen P^+ (grüne Pluszeichen)⁴, die die Basis der Analysen zur AN bilden. Für die zwei kleinsten Energiebereiche sind die Anteile überlebender Ionen und die He^+ -Ladungsanteile für einlaufende Ionen praktisch identisch. Nebenbei sei bemerkt, dass die Additivität der Überlebens- und Reionisationskanäle aufgrund ihrer räumlichen Trennung ebenso eine wesentliche Basis der Interpretation von Experimenten im LEIS-Regime darstellt [5, 11].

In Abbildung 7.4 (b) sind Ladungsanteile für die Streuung von $^4\text{He}^+$ -Ionen (volle Kreise) und $^4\text{He}^0$ -Atomen (offene Kreise) mit $E = 2$ keV an Al(110) gezeigt. Die Ladungsanteile für einlaufende Atome stellen experimentelle obere Schranken dar, sodass die soeben erwähnte Korrektur der

³Dies ist anschaulich einleuchtend, soll aber kurz quantitativ diskutiert werden. Da die Ionisation am Umkehrpunkt der Trajektorien stattfindet, wo die AN aufgrund der Niveauverschiebung ausgeschaltet ist (siehe Kapitel 10), kann eine Zerlegung der Trajektorie in einen einlaufenden, einen Umkehrpunkt und einen auslaufenden Teil erfolgen. P_{ein}^+ (P_{aus}^+) ist die Überlebenswahrscheinlichkeit für Ionen auf der einlaufenden (auslaufenden) Trajektorie. P_{ion} ist die Wahrscheinlichkeit der Ionisation eines Atoms am Umkehrpunkt. Die Wahrscheinlichkeit, ein auslaufendes He^+ -Ion durch Ionisation eines einlaufenden He^0 -Atoms zu erhalten, ist

$$P_{\text{He}^0 \rightarrow \text{He}^+} = P_{\text{ion}} P_{\text{aus}}^+.$$

Die Wahrscheinlichkeit, ein auslaufendes Ion für ein einlaufendes Ion zu erhalten, ist

$$P_{\text{He}^+ \rightarrow \text{He}^+} = (1 - P_{\text{ein}}^+) P_{\text{ion}} P_{\text{aus}}^+ + P_{\text{ein}}^+ P_{\text{aus}}^+,$$

dabei bezeichnet der erste Term den Reionisationskanal und der zweite Term den Überlebenskanal. Unter der Annahme einer symmetrischen Trajektorie für Ionen auf der einlaufenden und der auslaufenden Trajektorie ist $P_{\text{ein}}^+ = P_{\text{aus}}^+ = \sqrt{P^+}$ (auf diese an sich gute Näherung wird unten bei der Analyse der Daten verzichtet). $P^+ = P_{\text{ein}}^+ P_{\text{aus}}^+$ bezeichnet die Wahrscheinlichkeit für ein einlaufendes Ion, den Streuprozess ohne Umladung zu überleben. Es folgt

$$P^+ = \frac{P_{\text{He}^+ \rightarrow \text{He}^+} - P_{\text{He}^0 \rightarrow \text{He}^+}}{1 - P_{\text{ion}}} \quad \text{und} \quad P_{\text{ion}} = \frac{P_{\text{He}^0 \rightarrow \text{He}^+}}{\sqrt{P^+}}.$$

Für $P_{\text{He}^+ \rightarrow \text{He}^+} = 10^{-4}$ und $P_{\text{He}^0 \rightarrow \text{He}^+} = 10^{-5}$ ergibt sich $P_{\text{ion}} = 1,05 \times 10^{-3}$ und damit $P^+ \approx P_{\text{He}^+ \rightarrow \text{He}^+} - P_{\text{He}^0 \rightarrow \text{He}^+}$ mit einem relativen Fehler von 10^{-3} . Selbst für $P_{\text{He}^0 \rightarrow \text{He}^+} = 5 \times 10^{-5}$ nimmt dieser Fehler nur auf knapp 1% zu, während die experimentellen Unsicherheiten der Differenz $P_{\text{He}^+ \rightarrow \text{He}^+} - P_{\text{He}^0 \rightarrow \text{He}^+}$ deutlich steigen. Dies belegt die hohe Genauigkeit der Approximation $P^+ \approx P_{\text{He}^+ \rightarrow \text{He}^+} - P_{\text{He}^0 \rightarrow \text{He}^+}$.

⁴Auf Basis eines klassischen Bildpotentials könnte man aufgrund der stark unterschiedlichen Trajektorien für einlaufende Ionen und Atome argumentieren, dass diese Korrektur nicht korrekt ist. Dies ist allerdings nicht im Einklang mit dem aktuellen Verständnis der Differenz der Wechselwirkungspotentiale für He^0 -Atome und He^+ -Ionen (Niveauverschiebung), die zu einer maximalen Erhöhung der Senkrechterenergie einlaufender Ionen von nur etwa 2 eV führen kann. Da die Ladungsanteile für die Streuung von He^0 -Atomen nur schwach von der Senkrechterenergie abhängen und die Anteile überlebender Ionen für verschiedene Strahlenergien E zusammenfallen, stellt die Korrektur der Ladungsanteile eine gute Näherung dar. Des Weiteren würde eine Beschränkung der verwendeten Messdaten auf die zwei niedrigsten Energiebereiche (für die Reionisationsprozesse vernachlässigt werden können) die Ergebnisse dieser Arbeit nicht beeinflussen.

Ladungsanteile hier nicht erfolgen kann. Deshalb sind die Anteile überlebender Ionen (grüne Pluszeichen) auf den Bereich von Senkrechtereignissen $E_{\perp} < 6$ eV beschränkt, wo die Reionisation vernachlässigt werden kann. Aufgrund des im Vergleich zu Al(111) schwächeren Wechselwirkungspotentials für die offenere Al(110)-Oberfläche, durch welches die Ionen kleinere Abstände zur obersten Atomlage erreichen, könnte man auf Basis einer vergleichbaren AN-Rate eine effizientere Neutralisation für die Al(110)- im Vergleich zur Al(111)-Oberfläche erwarten. Die Anteile überlebender Ionen an Al(110) sind allerdings etwa um einen Faktor fünf größer als für Al(111). Dies ist ein klares Indiz für eine ausgeprägte Flächenabhängigkeit der Neutralisationsrate. Eine solche Abhängigkeit vom Miller-Index der Oberfläche wurde bisher nur für Ag- und Cu-Oberflächen belegt [90, 93, 267], die eine komplexe elektronische Struktur mit ausgeprägten Beiträgen von lokalisierten d -Elektronen zur Neutralisationsrate aufweisen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte dieser Effekt erstmalig für eine Oberfläche mit jellium-ähnlicher elektronische Struktur experimentell bestätigt werden [96, 99].

Die Abbildungen 7.5 (a) und (b) zeigen Ladungsanteile für einlaufende $^4\text{He}^+$ - und $^3\text{He}^+$ -Ionen und obere Schranken für Ladungsanteile nach Streuung von $^4\text{He}^0$ - und $^3\text{He}^0$ -Atomen an Al(100) als Funktion der Senkrechtereignisse E_{\perp} für angegebene Strahlenergien E . In diesem Fall können Reionisationsprozesse vernachlässigt werden und die Anteile überlebender Ionen (grüne Pluszeichen) müssen nicht korrigiert werden. Die Unterschiede in den Ladungsanteilen für die Streuung von $^3\text{He}^+$ und $^4\text{He}^+$ (Isotopeneffekte) wurden bereits in Abschnitt 7.1 analysiert. Die Anteile überlebender Ionen für die Streuung von $^4\text{He}^+$ an Al(100) liegen zwischen den Daten für Al(111) und Al(110). Da auch die Packungsdichte (bzw. die Jellium-Kante) der Al(100)-Oberfläche zwischen denen der anderen Oberflächen liegt, sind die beobachteten Matrixeffekte in sich konsistent.

7.2.2 Senkrechtereignisgewinne

In den Abbildungen 7.6 (a) und (b) sind Senkrechtereignisgewinne E_{Gewinn} als Funktion der einlaufenden Senkrechtereignisse E_{\perp} für die Streuung von ^4He mit den angegebenen Energien an Al(111) (a) und Al(110) (b) gezeigt. Der Senkrechtereignisgewinn wird, wie in Abschnitt 6.1 beschrieben, aus der Verschiebung der Maxima von Streuverteilungen für einlaufende He^+ -Ionen und He^0 -Atome ermittelt. Wie im Regime der Oberflächengitterführung mit Geschwindigkeiten weit unterhalb der Bohrschen Geschwindigkeit erwartet [3, 103], fallen die Daten für verschiedene Strahlenergien E zusammen, und der Senkrechtereignisgewinn E_{Gewinn} hängt nur von der einlaufenden Senkrechtereignisse ab (siehe auch Abschnitt 4.2). Dies belegt, dass dynamische Effekte hier vernachlässigt werden können.

Der Senkrechtereignisgewinn E_{Gewinn} zeigt eine ausgeprägte Abhängigkeit von der einlaufenden Senkrechtereignisse E_{\perp} . Im Bereich kleiner Senk-

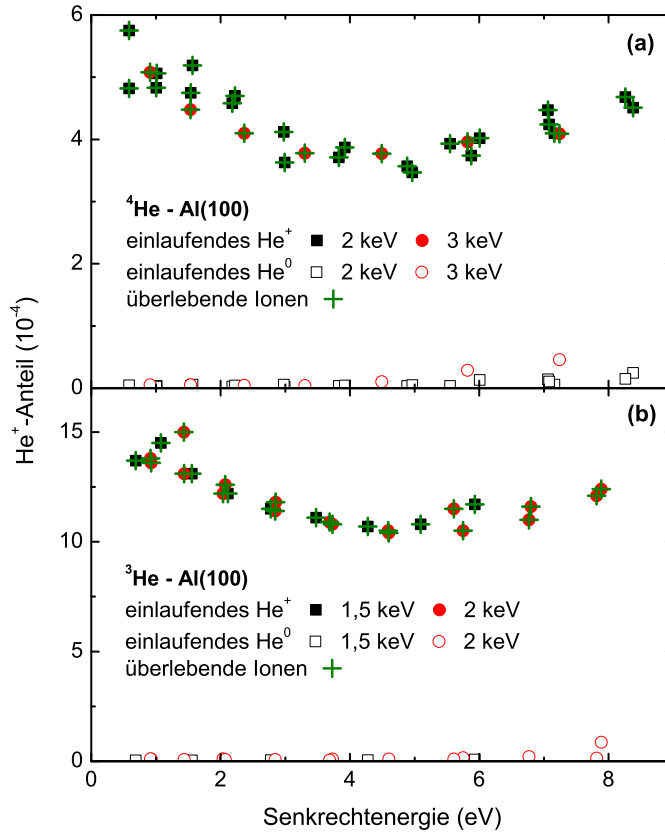


Abbildung 7.5: He⁺-Anteil für Streuung von ⁴He⁺ (volle Symbole, (a)), ⁴He⁰ (offene Symbole, (a)), ³He⁺ (volle Symbole, (b)) und ³He⁰ (offene Symbole, (b)) mit angegebenen Energien an Al(100) als Funktion der Senkrechtenergie. Grüne Pluszeichen: Anteile überlebender Ionen. Ladungsanteile für Streuung von He⁰ sind experimentelle obere Schranken. Für Details siehe Text.

rechtenergien, d. h. Neutralisation bei größeren Abständen von der Oberfläche, werden Senkrechtenergiegewinne von etwa +2 eV beobachtet. Diese sind in guter Übereinstimmung mit typischen Verschiebungen von Hochenergiekanten von Elektronenspektren für die Streuung von niederenergetischen He⁺-Ionen an Metalloberflächen (siehe Abschnitt 6.2) und können auf Basis einer klassischen Bildladungswechselwirkung bzw. Grundzustandsenergieverschiebung verstanden werden. Allerdings ergeben sich bei Erhöhung der einlaufenden Senkrechtenergie, d. h. Neutralisation näher an der Oberfläche, stark reduzierte und sogar negative Senkrechtenergiegewinne. Dies ist ein eindeutiges Indiz für eine Verringerung der Grundzustandsenergieverschiebung bis hin zu negativen Werten bei Annäherung an die Oberfläche. Eine negative Niveaushift eines Edelgases vor einer Metalloberfläche konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmals experimentell nachgewiesen werden [88].

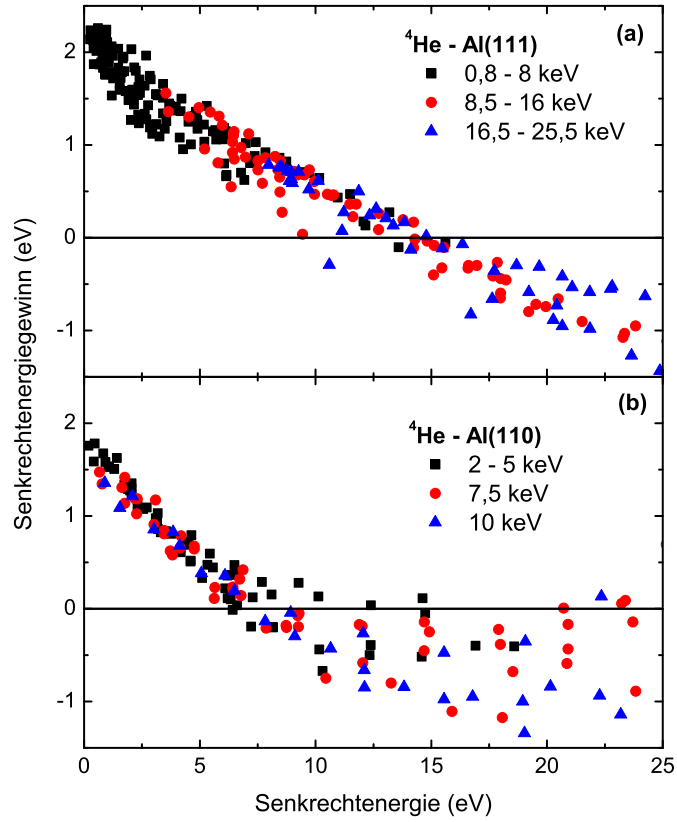


Abbildung 7.6: Senkrechterenergiegewinn als Funktion der Senkrechterenergie für Streuung von ${}^4\text{He}$ an Al(111) (a) und Al(110) (b) für angegebene Strahlenergien. Für Details siehe Text.

Die Daten deuten auf eine nur schwach ausgeprägte Abhängigkeit der Niveaushiftung vom Miller-Index der Oberfläche hin, da sich das relative Verhalten des Senkrechterenergiegewinns schon anhand der Unterschiede in den AN-Raten qualitativ verstehen lässt: Für ${}^4\text{He}^+ - \text{Al}(111)$ findet die Neutralisation im Vergleich zu Al(110) weiter von der Oberfläche entfernt statt. Bei niedrigen Senkrechterenergien treten somit höhere Senkrechterenergiegewinne auf und der Nulldurchgang wird bei höheren Senkrechterenergien beobachtet, da die Senkrechterenergie für $\text{He}^+ - \text{Al}(111)$ erhöht werden muss, um die gleichen Neutralisationsabstände wie für Al(110) zu erreichen. In diesem Sinne wären die Daten in qualitativer Übereinstimmung mit einer identischen Grundzustandsenergieverschiebung für die beiden Oberflächen. Eine quantitative Analyse erfolgt weiter unten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Flächenabhängigkeit einer Grundzustandsenergieverschiebung für ein Edelgasatom vor niedrig-indizierten Metalloberflächen eines Elements erstmalig vermessen [99].

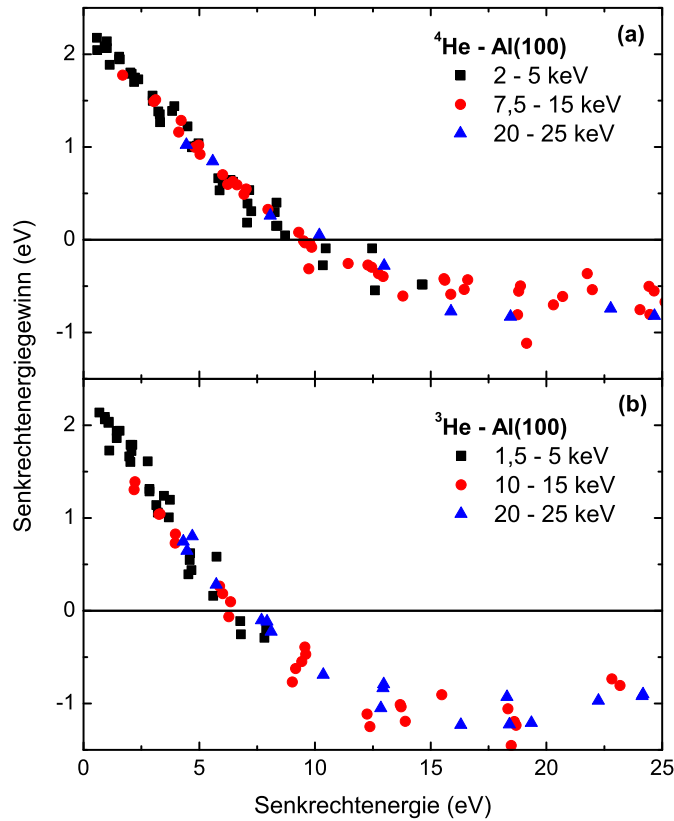


Abbildung 7.7: Senkrechterenergiegewinn als Funktion der Senkrechteenergie für Streuung von ^4He (a) und ^3He (b) an Al(100) für angegebene Strahlenergien. Für Details siehe Text.

Senkrechterenergiegewinne als Funktion der einlaufenden Senkrechteenergie für die Streuung von ^3He und ^4He an Al(100) sind in den Abbildungen 7.7 (a) und (b) gezeigt. Die Daten für ^4He -Al(100) liegen zwischen den Ergebnissen für Al(111) und Al(110). Dies ist konsistent mit einer Skalierung anhand der Neutralisationsrate der Oberflächen. Aufgrund seiner kleineren Masse erfolgt die Annäherung von $^3\text{He}^+$ an die Oberfläche (bei gleicher Senkrechteenergie) auf einer kürzeren Zeitskala als für $^4\text{He}^+$. Dies resultiert in verringerten Neutralisationsabständen für $^3\text{He}^+$, und der Nulldurchgang tritt schon bei niedrigeren Senkrechteenergien auf. Eine detaillierte Analyse der Daten erfolgt in den folgenden Abschnitten. Abschließend sei bemerkt, dass die experimentellen Unsicherheiten der in diesem Abschnitt vorgestellten Messdaten der Streuung der Datenpunkte entsprechen (siehe auch Diskussion zum experimentellen Aufbau und zum MCP-Detektor in Kapitel 2).

7.3 Theoretisches Modell

Die theoretische Modellierung der Daten erfolgt im Rahmen von dreidimensionalen Monte-Carlo Simulationen auf Basis von theoretischen AN-Raten $\Gamma_{\text{AN}}(\vec{r})$ und Grundzustandsenergieverschiebungen $\Delta E_{1s}(\vec{r})$ [84]. Für jeden Zeitschritt der Simulation werden die Newtonschen Bewegungsgleichungen des Projektils und der Targetatome sowie die Differentialgleichung für den Ladungszustand P^+ , $dP^+ = -P^+ \Gamma_{\text{AN}}(\vec{r}) dt$, mit einem Runge-Kutta Verfahren vierter Ordnung numerisch gelöst [321]. Nach jedem Zeitschritt wird der Ladungszustand des Projektils (He^+ oder He^0) durch Vergleich von P^+ mit einer Zufallszahl bestimmt. In der Nähe der Oberfläche werden 25 Runge-Kutta Integrationsschritte je 1 a.u. Flugstrecke verwendet. Damit sind die numerischen Unsicherheiten vollkommen vernachlässigbar und die verbleibenden ebenfalls vernachlässigbar kleinen numerischen Unsicherheiten ergeben sich aus den Interpolationen von Raten und Niveauverschiebungen zwischen den berechneten Punkten anhand von Polynomen.

Der Anfangsort wird für jede Trajektorie zufällig innerhalb einer Elementarzelle der Oberfläche gewählt. In den Simulationen ist das azimutale Detektionsfenster von $\pm 0,25^\circ$ in Bezug auf den einlaufenden Strahl berücksichtigt. Obwohl die Winkelverteilungen z. T. breiter sind, zeigt sich, dass das Detektionsfenster nur einen geringen Einfluss auf die Messgrößen hat.⁵ Dies ist darauf zurückzuführen, dass die hier diskutierten Messgrößen auf einem Vergleich von zwei Winkelverteilungen beruhen, die durch das Detektionsfenster auf nahezu vergleichbare Art und Weise eingeschränkt werden. Für den polaren Detektionswinkel tritt keine relevante Begrenzung auf (siehe z. B. Abbildung 6.1).

Im Folgenden werden die in den Simulationen verwendeten Parameter im Detail beschrieben.

7.3.1 Modellierung der Oberfläche

Die Al-Oberflächen werden durch Cluster bestehend aus $7 \times 7 \times 2$ Al-Atomen (zwei Lagen à 7×7 Atome) repräsentiert. Diese sind unter dem Projektil zentriert. Die Cluster werden zunächst „eingefroren“ ohne Bewegung und ohne Wechselwirkung der Clusteratome untereinander erzeugt. Dies ist aufgrund der um Größenordnungen im Vergleich zu thermischen Energien erhöhten Energien der gestreuten Projektile (und relevanten Energieüberträge auf Targetatome) und der damit verbundenen im Vergleich zu thermischen Schwingungen der Targetatome viel kürzeren Zeitskalen gerechtfertigt.⁶ Ver-

⁵Es werden maximale Änderungen der Überlebenswahrscheinlichkeit um einen Faktor zwei beobachtet (siehe auch Abbildung 7.17), die aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit von der Neutralisationsrate nur sehr geringe Konsequenzen für die AN-Rate haben.

⁶Energieüberträge in harten Stößen mit Targetatomen werden trotz Vernachlässigung der Wechselwirkung untereinander und der ursprünglichen thermischen Geschwindigkeiten der Targetatome in guter Näherung korrekt beschrieben. Dies liegt darin begründet,

lässt das Projektil die zentrale Elementarzelle des $7 \times 7 \times 2$ Clusters, so wird dieser an den Rändern auf $9 \times 9 \times 2$ Atome ergänzt. Die thermischen Auslenkungen der neuen Atome am Rand werden aus dem Auslenkungsfeld des alten Clusters und Zufallszahlen so bestimmt, dass die Korrelationen in den Gitterschwingungen korrekt wiedergegeben werden (siehe unten). Schließlich wird ein neuer unter dem Projektil zentrierter $7 \times 7 \times 2$ Cluster aus dem großen Cluster geschnitten.

Die thermischen Auslenkungen und deren Korrelationen werden im Rahmen des Debye-Modells berechnet. Das Debye-Modell sowie die verwendeten Debye-Temperaturen wurden bereits in Abschnitt 3.3 vorgestellt. Die Korrelationsfunktion $C_T(r)$ wird bei der Berechnung des Clusters wie folgt berücksichtigt: Zunächst wird eine Kovarianzmatrix $S_{ij} = \frac{C_T(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)}{C_T(0)}$ für die Auslenkungen der Atome i und j des Clusters (Gleichgewichtspositionen \vec{r}_i und \vec{r}_j) berechnet. Aus der Matrix S wird nach der in Referenz [224] beschriebenen Methode eine Dreiecksmatrix gebildet, die Sätze von univariaten Normalverteilungen (unkorreliert) auf Sätze von korrelierten Zufallszahlen der multivariaten Normalverteilungen transformiert. Aufgrund der Dreiecksform der Transformationsmatrix können die thermischen Auslenkungen der alten Clusteratome einfach beibehalten und korrelierte Auslenkungen der neuen Atome des Clusters korrekt berechnet werden.⁷ Für weitere Details wird auf Referenz [224] verwiesen. Eine Aufsicht einer Momentaufnahme eines Oberflächenclusters bestehend aus $9 \times 9 \times 1$ Atomen der obersten Lage einer Al(100)-Oberfläche für $\Theta_D = 224$ K und $T = 300$ K ist in Abbildung 7.8 gezeigt (volle Kreise: Gleichgewichtspositionen, offene Kreise: thermisch ausgelenkte Atome). Korrelationseffekte aufgrund langweiliger Phononen sind deutlich zu erkennen.

In Referenz [162] wurde der Einfluss der Korrelationen der Gitterschwingungen auf eine Reihe von Experimenten im Regime der streifenden Streuung von keV Atomen an Oberflächen untersucht. Diese Arbeiten sollen hier nicht weiter diskutiert werden. Es sei nur bemerkt, dass Korrelationen der Gitterschwingungen für die korrekte Berechnung von Winkelverteilungen gestreuter Projektile zu berücksichtigen sind. Dies ist in den Abbildungen 7.9 und 7.10 für die Streuung von 10 keV $^4\text{He}^0$ an Al(100) anhand des Vergleichs von polaren Winkelverteilungen für $\Phi_{\text{ein}} = 0,5^\circ, 1,1^\circ$ und $2,1^\circ$ bzw. der vollen Halbwertsbreite als Funktion des Einfallswinkels Φ_{ein} für eine Rechnung oh-

dass die Wechselwirkungszeit in diesen Stößen sehr viel kürzer als charakteristische Zeitskalen der Bewegung des gestreuten Targetatoms und relevante Energieüberträge sehr viel größer als thermische Energien (Korrespondenzprinzip) sind. Solche harten Stöße spielen in diesem Kapitel eine untergeordnete Rolle. Da das Simulationsprogramm auch für Studien von Ionisationsprozessen in harten Stößen verwendet wird (siehe Kapitel 10), werden phononische Anregungen der Targetatome klassisch, durch Lösung ihrer Newtonschen Bewegungsgleichung für die Wechselwirkung mit dem Projektil, berücksichtigt.

⁷Hierbei gehen nicht die durch die Wechselwirkung mit dem Projektil möglicherweise modifizierten Positionen, sondern die ursprünglichen thermischen Auslenkungen der „alten“ Clusteratome, ein.

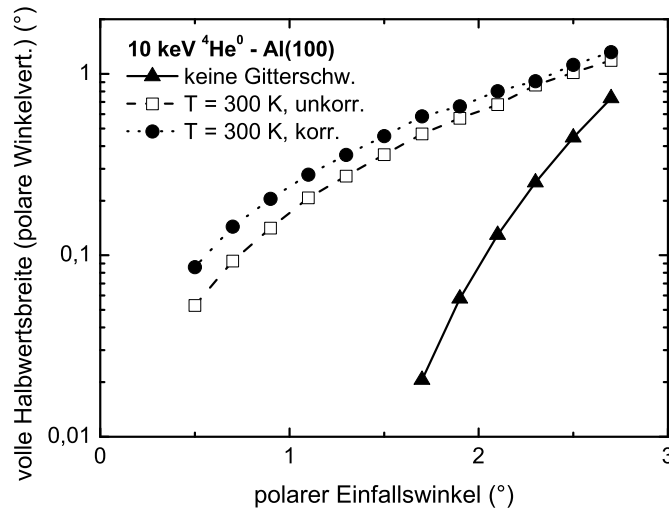


Abbildung 7.10: Volle Halbwertsbreite als Funktion des Einfallswinkels für Streuung von 10 keV $^4\text{He}^0$ an Al(100). Rechnung ohne thermische Auslenkungen: (durchgezogene Kurve mit vollen Dreiecken), mit unkorrelierten (offene Quadrate mit gestrichelter Kurve) und mit korrelierten thermischen Schwingungen (volle Kreise mit gepunkteter Kurve). Für Details siehe Text.

ne thermische Auslenkungen (durchgezogene Kurve (mit vollen Dreiecken)), mit unkorrelierten (offene Quadrate mit gestrichelter Kurve) und mit korrelierten thermischen Schwingungen (volle Kreise mit gepunkteter Kurve) gezeigt. Die thermischen Schwingungen führen zu einer ausgeprägten Verbreiterung der Winkelverteilung, die durch die Korrelationen in den Gitterschwingungen weiter verstärkt wird. Dies ist zunächst verwunderlich, da Korrelationseffekte die Oberfläche lokal glätten und somit den Einfluss der Gitterschwingungen verringern sollten. Das Gegenteil ist jedoch der Fall, da aufgrund der Korrelationen die Einflüsse der thermischen Auslenkungen der einzelnen Targetatome entlang der Trajektorie weniger effizient weggemittelt werden.

7.3.2 Auger-Neutralisations-Raten

In Abbildung 7.11 sind AN-Raten für die Neutralisation von He^+ als Funktion des Abstands zu einer Al(111)- (schwarze durchgezogene Kurve mit Quadraten), einer Al(100)- (rote durchgezogene Kurve mit vollen Kreisen) und einer Al(110)-Oberfläche (blaue durchgezogene Kurve mit nach oben gerichteten Dreiecken) für die laterale „on-top“ Position (zentral über einem Targetatom, im Folgenden auch als „on-top Rate“ bezeichnet) gezeigt. Des Weiteren sind AN-Raten für die laterale „hollow“ Position (in der Mitte zwischen den Targetatomen, mehrfach-koordinierte Position, im Folgenden auch als „hollow Rate“ bezeichnet) vor einer Al(111)- (schwarze gestrichelte Kurve

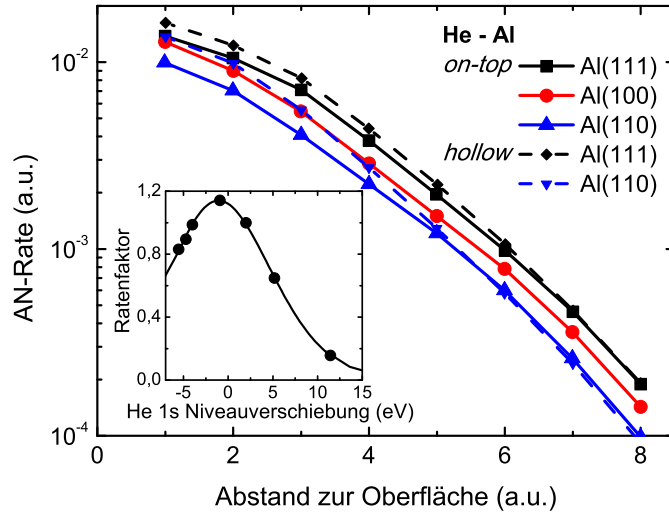


Abbildung 7.11: Theoretische AN-Rate für He^+ vor Al(111) (schwarze durchgezogene Kurve mit Quadraten), Al(100) (rote durchgezogene Kurve mit Kreisen) und Al(110) (blaue durchgezogene Kurve mit aufwärtsgerichteten Dreiecken) für on-top Position sowie für Al(111) (schwarze gestrichelte Kurve mit Karos) und Al(110) (blaue gestrichelte Kurve mit abwärtsgerichteten Dreiecken) für hollow Position als Funktion des Abstands zur obersten Lage. Raten wurden in Referenz [84] mittels Basis atomarer Wellenfunktionen (LCAO) für Grundzustandsenergieverschiebung $\Delta E_{1s} = +2 \text{ eV} = \text{konstant}$ berechnet. AN-Raten für andere Niveaushiftungen ergeben sich durch Multiplikation mit im Einsatz angegebenem Faktor. Für Details siehe Text.

mit Karos) und einer Al(110)-Oberfläche (blaue gestrichelte Kurve mit nach unten gerichteten Dreiecken) dargestellt.⁸ Die AN-Raten wurden in Referenz [84] mittels eines Basissatzes von atomaren Wellenfunktionen (LCAO) für eine Grundzustandsenergieverschiebung von $\Delta E_{1s} = +2 \text{ eV} = \text{konstant}$ berechnet. Die AN-Raten für andere Niveaushiftungen ergeben sich durch Multiplikation mit einem im Einsatz der Abbildung 7.11 angegebenen Faktor, der ebenfalls Referenz [84] entstammt.

Im Einklang mit der Interpretation der gemessenen Anteile überleben der Ionen steigen die AN-Raten in der Sequenz Al(110), Al(100), Al(111) an. Dies ist im Wesentlichen eine Konsequenz der unterschiedlichen Ausdehnung der Elektronendichte ins Vakuum für die drei Flächen. Bei Darstellung als Funktion des Abstand zur Jellium-Kante (Al(110): 1,35 a.u.; Al(100): 1,91 a.u.; Al(111): 2,21 a.u.) fallen die Raten für die drei Flächen im Bereich großer Abstände zur Oberfläche $z \gtrsim 5\text{--}6 \text{ a.u.}$ in guter Näherung zusammen. Für kleine Abstände hängen die AN-Raten des Weiteren von der lateralen Position in der Einheitszelle ab. Erwartungsgemäß ist dieser Effekt für die offene Al(110)-Oberfläche stärker ausgeprägt als für die dicht-gepackte

⁸Raten für die hollow Position liegen für Al(100) nicht vor.

Al(111)-Oberfläche. Nahe der Oberfläche ergeben sich folglich Abweichungen zu einer Beschreibung der AN-Raten im Rahmen eines Jellium-Modells. In Abschnitt 7.4 werden Rechnungen für die beiden Extremfälle der on-top und der hollow Raten vorgestellt, die die Sensitivität der Anteile überlebender Ionen auf diese Größen belegen. Es werden keine kombinierten Rechnungen für on-top und hollow Raten vorgestellt, da für eine sinnvolle Interpolation der Raten in der lateralen Einheitszelle Raten für weitere symmetrische Punkte (z. B. für Brückenplätze) benötigt würden [90], die nicht vorliegen. Dies hat aber keine Konsequenzen für die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit.

7.3.3 Wechselwirkungspotential und He Grundzustandsenergieverschiebung

Wie in Abschnitt 4.3 begründet, wird das OCB-Potential für die Wechselwirkung $V_{\text{He}^0}(\vec{r})$ von He^0 -Atomen mit Al-Targetatomen verwendet. Konsistent mit der Wahl der AN-Raten wird die He-1s-Niveauverschiebung (siehe Abschnitt 4.4) ebenfalls Referenz [84] entnommen. Diese wurde für die on-top Position von Al(111) berechnet und ist in Abbildung 7.12 (a) (grüne volle Kreise) als Funktion des Abstands zur Oberfläche dargestellt. Die in dieser Arbeit verwendete Interpolation ist als grüne punkt-gestrichelte Kurve gezeigt. Für große Abstände entspricht die Grundzustandsenergieverschiebung der für eine klassische Bildladungswechselwirkung während das 1s-Niveau für kleinere Abstände aufgrund von kurzreichweitigen chemischen Wechselwirkungen nach unten gezogen wird. Dieses Verhalten ist in qualitativem Einklang mit den experimentell beobachteten Senkrechtenergiegewinnen. Für Abstände $z < 2$ a.u. wird das Niveau durch die repulsive Wechselwirkung mit den Al-Rumpfelektronen nach oben promoviert. Dieser Abstandsbereich ist hier nicht relevant, spielt aber für die in Kapitel 10 untersuchten Ionisationsprozesse eine zentrale Rolle. Die Anteile überlebender Ionen werden im Bereich kleiner Senkrechtenergien von einigen eV bestimmt, wobei der Abstand der dichtesten Annäherung zur Oberfläche $z \gtrsim 2$ a.u. beträgt (siehe Abbildung 7.12). Das gleiche gilt für die gemessenen Senkrechtenergiegewinne, da die Verschiebungen der Maxima der Winkelverteilungen das Verhalten der Mehrzahl der Projektile abbilden. Diese werden schon auf der einlaufenden Trajektorie neutralisiert. Des Weiteren fallen die Daten für verschiedene Strahlenergien zusammen, während zusätzliche Ladungstransferprozesse, die auf die Region sehr nahe an der Oberfläche beschränkt sind, eine starke Energieabhängigkeit aufweisen.

Da die Grundzustandsenergieverschiebung für die on-top Position berechnet wurde und keine Rechnungen für andere Positionen der lateralen Einheitszelle vorliegen, wird diese in den Simulationen als Funktion des Abstands zum nächsten Targetatom verwendet (mit kleinen Abweichungen im Bereich zwischen den Targetatomen, um einen stetig differenzierbaren Über-

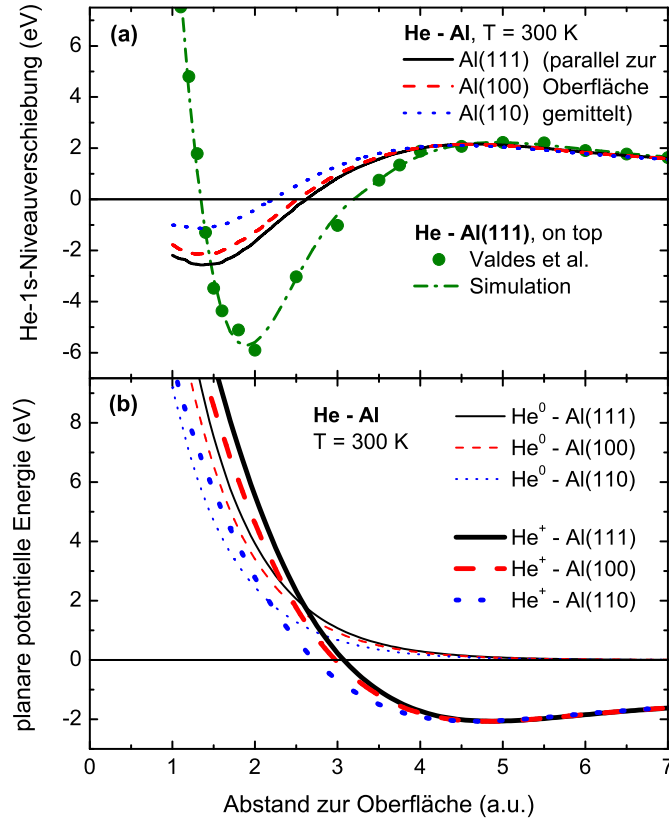


Abbildung 7.12: (a): He-1s-Niveaushiftung als Funktion des Abstands zur obersten Atomlage von Al(111) für on-top Position (grüne Kreise) [84] und in den Simulationen verwendete Interpolation (grüne punkt-gestrichelte Kurve). Schwarze durchgezogene, rote gestrichelte und blaue gepunktete Kurven: parallel zur Oberfläche gemittelte Niveaushiftungen für Al(111), Al(100) und Al(110). (b): Parallel zur Oberfläche gemittelte potentielle Energie als Funktion des Abstands zur obersten Lage für He⁰ (dünne Kurven) und He⁺ (dicke Kurven) vor Al(111) (schwarze durchgezogene Kurven), Al(100) (rote gestrichelte Kurven) und Al(110) (blaue gepunktete Kurven). Für Details siehe Text.

gang sicherzustellen). Die durchgezogene schwarze, gestrichelte rote und gepunktete blaue Kurve in Abbildung 7.12 (a) zeigt die parallel zur Al(111)-, Al(100)- bzw. Al(110)-Oberfläche gemittelte He-1s-Niveaushiftung als Funktion des Abstands zur obersten Atomlage. Für große Abstände fallen die Niveaushiftungen zusammen. Dies ist im Einklang mit den dicht beieinander liegenden Bildebenen der drei Oberflächen [269, 270] (siehe Abschnitt 4.4). Ebenso erscheint das Verhalten nahe der Oberfläche sinnvoll, da die relative Abstandsabhängigkeit der Verringerung der Niveaushiftung nahe der Oberfläche in abgeschwächter Form der relativen Lage der Jellium-Kanten folgt. Die parallel zur Oberfläche gemittelte Niveaushiftung eignet sich besser für einen Vergleich mit den experimentell bestimm-

ten Senkrechterenergiegewinnen als die on-top Niveauverschiebung, da die Projektile entlang der langen Trajektorie effektiv über die Elementarzelle gemittelte Größen abtasten. Ein Vergleich der drei-dimensionalen Simulation von Überlebenswahrscheinlichkeiten und Senkrechterenergiegewinnen mit einer Beschreibung auf Basis parallel zur Oberfläche gemittelter Größen erfolgt in Abschnitt 7.5. Obwohl die wesentlichen Aspekte relativ gut erfasst werden, zeigt sich, dass das Zusammenspiel der lateral korrigierten von der Niveauverschiebung abhängigen AN-Rate und der Niveauverschiebung selbst, durch eine Kontinuumstheorie nicht korrekt wiedergegeben wird.

Das Wechselwirkungspotential für Ionen $V_{\text{He}^+}(\vec{r})$ wird nach Gleichung 4.3 aus dem Potential für He^0 -Atome $V_{\text{He}^0}(\vec{r})$ und der Grundzustandsenergieverschiebung $\Delta E_{1s}(\vec{r})$ konstruiert:

$$V_{\text{He}^+}(\vec{r}) = V_{\text{He}^0}(\vec{r}) - \Delta E_{1s}(\vec{r}) . \quad (7.2)$$

Parallel zur Oberfläche für $T = 300$ K gemittelte Potentiale für He^0 -Atome (dünne Kurven) und He^+ -Ionen (dicke Kurven) vor Al(111) (schwarze durchgezogene Kurven), Al(100) (rote gestrichelte Kurven) und Al(110) (blaue gepunktete Kurven) als Funktion des Abstands zur Oberfläche sind in Abbildung 7.12 (b) gezeigt. Wie erwartet, sind die Wechselwirkungspotentiale für die dichtest gepackte Oberfläche, Al(111), am stärksten und für die offenste Oberfläche, Al(110), am schwächsten.

7.4 Ergebnisse und Diskussion

Nun werden Resultate von dreidimensionalen Monte-Carlo Simulationen auf Basis des im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen theoretischen Modells mit den experimentellen Daten verglichen. Die Unterschiede der Anteile überlebender Ionen und der Senkrechterenergiegewinne für die drei Al-Oberflächen werden ebenso wie die Isotopeneffekte für die Streuung von ^3He und ^4He an Al(100) gut reproduziert.

7.4.1 Flächenabhängigkeit

Abbildung 7.13 zeigt einen Vergleich der gemessenen Anteile überlebender Ionen für die Streuung von $^4\text{He}^+$ -Ionen an Al(111) (schwarze offene Quadrate), Al(100) (rote offene Kreise) und Al(110) (blaue offene aufwärtsgerichtete Dreiecke) mit Simulationen auf Basis von on-top Raten (Al(111): schwarze durchgezogene Kurve mit vollen Quadraten, Al(100): rote durchgezogene Kurve mit vollen Kreisen, Al(110): blaue durchgezogene Kurve mit vollen aufwärtsgerichteten Dreiecken) sowie von AN-Raten für die hollow Position (Al(111): schwarze gestrichelte Kurve mit Karos, Al(110): blaue gestrichelte Kurve mit abwärtsgerichteten Dreiecken). Die simulierten relativen Abhängigkeiten der Ionenanteile von den Indizes der Oberfläche sind in guter Übereinstimmung mit dem Experiment während die absoluten Ladungsanteile für

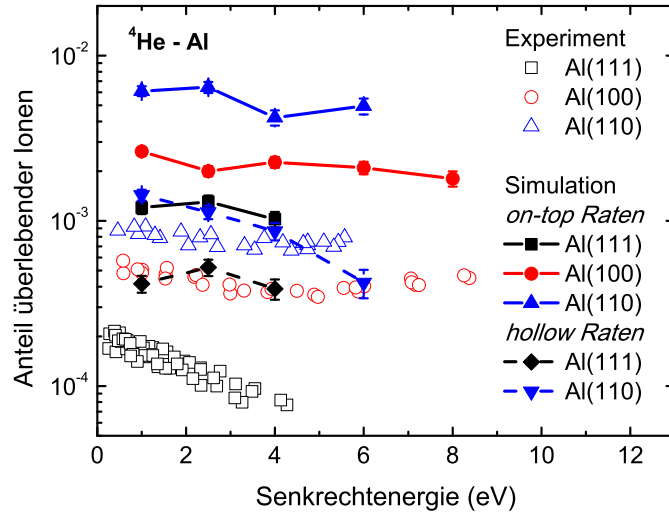


Abbildung 7.13: Vergleich experimentell bestimmter Anteile überlebender Ionen aus Abbildungen 7.4 und 7.5 als Funktion der Senkrechtenergie für Streuung von $^4\text{He}^+$ -Ionen an Al(111) (schwarze offene Quadrate), Al(100) (rote offene Kreise) und Al(110) (blaue offene aufwärtsgerichtete Dreiecke) mit Simulationen für on-top Raten vor Al(111) (schwarze durchgezogene Kurve mit vollen Quadraten), Al(100) (rote durchgezogene Kurve mit vollen Kreisen) und Al(110) (blaue durchgezogene Kurve mit vollen aufwärtsgerichteten Dreiecken) und für hollow Raten vor Al(111) (schwarze gestrichelte Kurve mit vollen Karos) und Al(110) (blaue gestrichelte Kurve mit vollen abwärtsgerichteten Dreiecken). Fehlerbalken geben statistische Unsicherheiten an. Für Details siehe Text.

die on-top Position deutlich größer als im Experiment sind. Für die hollow Raten ergibt sich eine bessere Übereinstimmung, insbesondere im Fall der offenen Al(110)-Oberfläche. Dies entspricht der Erwartung, da hollow-artige Positionen einen wesentlichen Teil der Elementarzelle ausmachen.

Die Abweichungen von experimentellen und theoretischen Anteilen überlebender Ionen entsprechen aufgrund der extremen (exponentiellen) Abhängigkeit der Ladungsanteile von der AN-Rate (siehe Gleichung 6.1) relativ geringen Änderungen der AN-Rate. Eine Erhöhung der on-top (hollow) AN-Raten von nur etwa 30% (5–20%) führt zu einer quantitativen Übereinstimmung mit den experimentellen Ladungsanteilen (der Übersicht halber in Abbildung 7.13 nicht gezeigt, siehe auch Diskussion in Abschnitt 6.1). Die Abweichungen sind damit auf dem Niveau der intrinsischen Unsicherheiten mittels DFT berechneter AN-Raten von etwa 20% aufgrund von Approximationen wie der Vernachlässigung der Ununterscheidbarkeit der in den AN-Prozess involvierten Elektronen [76, 79, 81, 308] (siehe Abschnitt 5.3.1). Da die mittlere AN-Rate zwischen den Raten für die on-top und die hollow Position liegt, sind die Abweichungen von Theorie und Experiment auf diesem Niveau. Eine bessere Übereinstimmung kann mit gegenwärtigen the-

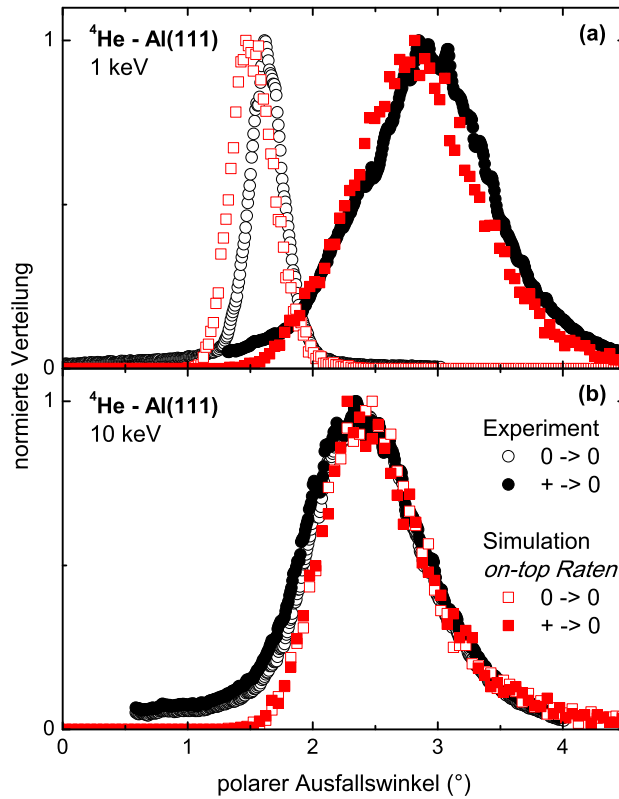


Abbildung 7.14: Polare Winkelverteilungen für Streuung von 1 keV (a) und 10 keV (b) 4He^+ (volle Symbole) und 4He^0 (offene Symbole) an Al(111). Schwarze Kreise (rote Quadrate): experimentelle Daten (Simulation für on-top Rate). Für Details siehe Text.

oretischen Konzepten nicht definiert erzielt werden. Wie in Abschnitt 6.1 begründet, wird keine Anpassung der AN-Raten an die Daten durchgeführt.

In Abbildung 7.14 sind experimentell bestimmte (schwarze Kreise) und simulierte (rote Quadrate, on-top Raten) polare Winkelverteilungen für die Streuung von 1 keV (a) und 10 keV (b) 4He^+ -Ionen (volle Symbole) und 4He^0 -Atome (offene Symbole) an Al(111) gezeigt. Die Winkelverteilungen in Abbildung 7.14 (a) für einlaufende Ionen mit einer Senkrechterenergie von 0,8 eV sind im Vergleich mit den Winkelverteilungen für einlaufende Atome zu deutlich erhöhten Ausfallswinkeln verschoben. Für diese niedrige Senkrechterenergie findet die Neutralisation weit vor der Oberfläche statt, wo die Niveauverschiebung positiv ist. Die in Abbildung 7.14 (b) gezeigten Winkelverteilungen für eine Senkrechterenergie von 17 eV zeigen keine relativen Verschiebungen entsprechend einer Neutralisation bei Abständen von etwa 3 a.u. vor der Oberfläche, wo die Grundzustandsenergieverschiebung das Vorzeichen wechselt. Die gemessenen und simulierten Winkelverteilungen (inklusive ihrer Flanken) stimmen gut überein. Dies zeigt, dass die Simula-

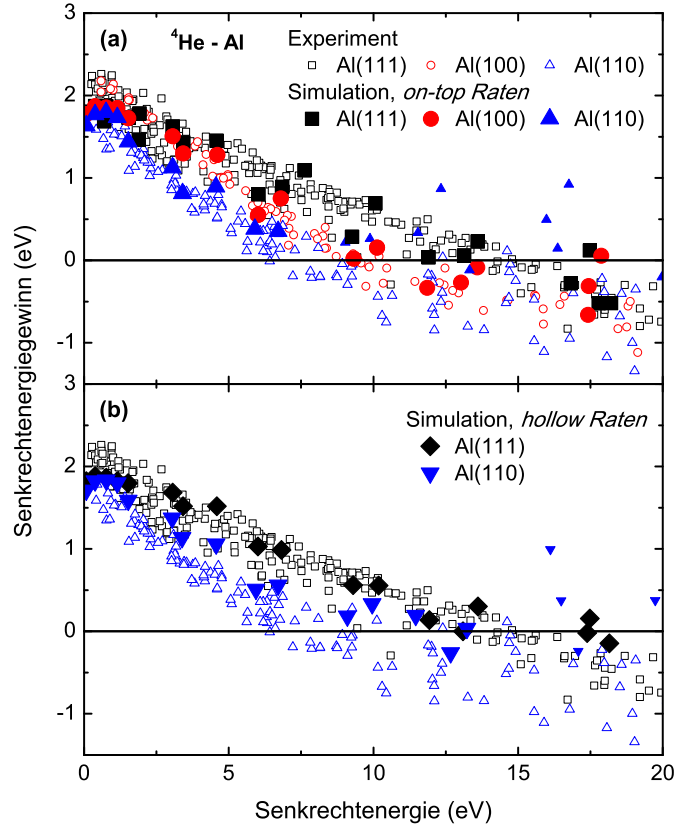


Abbildung 7.15: Vergleich experimentell bestimmter Senkrechterenergiegewinne von Abbildungen 7.6 und 7.7 als Funktion der Senkrechterenergie für Streuung von ${}^4\text{He}$ an Al(111) (schwarze offene Quadrate), Al(100) (rote offene Kreise) und Al(110) (blaue offene Dreiecke) mit Simulationen für on-top Raten (a) vor Al(111) (schwarze volle Quadrate), Al(100) (rote volle Kreise) und Al(110) (blaue volle aufwärtsgerichtete Dreiecke) und hollow Raten (b) vor Al(111) (schwarze volle Kreise) und Al(110) (blaue volle abwärtsgerichtete Dreiecke). Resultate für Al(110) bei hohen Senkrechterenergien (Neutralisation nahe der Oberfläche) wo Modell der Niveaushiftung zusammenbricht sind mit kleineren vollen blauen Dreiecken gezeigt. Für Details siehe Text.

tion die wesentlichen Aspekte des Wechselwirkungsszenarios korrekt erfasst und dass die Dichte von Oberflächendefekten vernachlässigbar klein ist [133] (siehe Abschnitt 3.1.2).

Die Ergebnisse der Simulationen für den Senkrechterenergiegewinn als Funktion der Senkrechterenergie für die on-top Rate (volle Symbole) sind in Abbildung 7.15 (a) mit den entsprechenden Messdaten (offene Symbole) für die Streuung von ${}^4\text{He}$ an Al(111) (schwarze Quadrate), Al(100) (rote Kreise) und Al(110) (blaue aufwärtsgerichtete Dreiecke) verglichen. Abbildung 7.15 (b) zeigt den entsprechenden Vergleich für Simulationen auf Basis der Raten

für die hollow Position für Al(111) (schwarze Karos) und Al(110) (blaue abwärtsgerichtete Dreiecke). Die experimentellen Daten entsprechen denen der Abbildungen 7.6 und 7.7. Da sowohl die experimentellen Daten als auch die Ergebnisse der Simulationen in guter Näherung nur von der Senkrechterenergie abhängen, ist die Strahlenergie E in Abbildung 7.15 nicht aufgeschlüsselt. Die Simulationen wurden für Energien $E = 1\text{--}25\text{ keV}$ durchgeführt. Die Auswertung der simulierten und gemessenen Winkelverteilungen erfolgte exakt gleich.⁹

Die quantitative Übereinstimmung von gemessenen und simulierten Senkrechterenergiegewinnen belegt die gute Qualität der in den Simulationen verwendeten Niveauverschiebungen für die drei Al-Flächen. Nur für die offene Al(110)-Oberfläche ergeben sich im Bereich großer Senkrechterenergien jenseits des Nulldurchgangs Diskrepanzen. Dieser Bereich ist durch die Verwendung von kleineren vollen blauen Dreiecken gekennzeichnet. Die Ursache der Abweichungen liegt in der Implementation der Grundzustandsenergieverschiebung in Form der Niveauverschiebung für die on-top Position einer Al(111)-Oberfläche, welche als Funktion des Abstands zum dichtesten Targetatom ausgewertet wird (siehe oben), begründet. Für die Al(110)-Oberfläche ist dieser Ansatz am schlechtesten geeignet, da sie die offenste Struktur und die kleinste AN-Rate der drei Oberflächen aufweist. Die Neutralisation findet am dichtesten vor der Oberfläche statt, während aufgrund der geringen Dichte an Oberflächenatomen der Ansatz für die Beschreibung der Niveauverschiebung am wenigsten geeignet ist, da keine theoretische Rechnung für die hollow Position in die Modellierung eingeht. Dennoch ist die Übereinstimmung von Theorie und Experiment inklusive der Flächenabhängigkeit im Bereich vor dem Nulldurchgang des Senkrechterenergiegewinns sowohl für die on-top als auch für die hollow Raten sehr gut. Die Tatsache, dass keine

⁹In beiden Fällen wurde die einlaufende Senkrechterenergie E_{\perp} aus dem Streuwinkel Φ^0 des Maximums der Winkelverteilung für einlaufende He^0 -Atome bestimmt, die in guter Näherung spekulär reflektiert werden: $E_{\perp} = E \sin^2 \frac{\Phi^0}{2}$. Für Senkrechterenergien im Bereich von 10 eV bis zu einigen 10 eV bricht die planare Oberflächengitterführung kontinuierlich zusammen, die polaren Winkelverteilungen werden zunehmend asymmetrisch und die einlaufende Senkrechterenergie wird zunehmend schlechter durch das Maximum der Winkelverteilung für He^0 -Atome wiedergegeben. Für die Streuung von He an Al ist die aus den Winkelverteilungen bestimmte Senkrechterenergie für $E_{\perp} = 15\text{ eV}$ um etwa 0,5–1 eV zu klein, während sich für $E_{\perp} = 25\text{ eV}$ schon Abweichungen von etwa 2–4 eV ergeben. Diese Abweichungen sind für leichte Projektile und offene Oberflächen (schwaches Wechselwirkungspotential) stärker ausgeprägt als für schwere Projektile und dicht-gepackte Oberflächen. Für die Streuung von Ne an Al ergeben sich für $E_{\perp} = 15\text{ eV}$ Abweichungen von nur einigen $\frac{1}{10}\text{ eV}$ und für $E_{\perp} = 25\text{ eV}$ von nur etwa 1 eV. Diese Effekte führen zu leichten Verschiebungen der Nulldurchgänge in Abbildungen 7.6, 7.7 und 7.15. Diese sind im Rahmen der dreidimensionalen Simulationen durch die gleiche Auswertung von gemessenen und simulierten Winkelverteilungen korrekt berücksichtigt. Die entsprechenden Untersuchungen zum Zusammenbruch der planaren Oberflächengitterführung sollen hier nicht weiter vertieft werden. Dies ist ein weiterer Grund für die Notwendigkeit von dreidimensionalen Simulationen zum Vergleich mit den experimentellen Daten. In Abschnitt 7.5 erfolgt ein Vergleich der korrekten Simulation mit einer planaren Kontinuumstheorie.

Senkrechtenergiegewinne von weniger als -1 eV beobachtet werden, zeigt, dass die Neutralisation von He^+ auch für Senkrechtenergien jenseits des durch die Messungen überlebender Projektile abgedeckten Bereichs von bis zu 20 eV in einem Abstandsbereich von 2–4 a.u. vor der Oberfläche stattfindet (vergleiche Abbildung 7.12).

7.4.2 Isotopeneffekt

Der Isotopeneffekt der Anteile überlebender Ionen für die Streuung von $^3\text{He}^+$ und $^4\text{He}^+$ an Al(100) wurde bereits in Abschnitt 7.1 diskutiert. Wie in Abbildung 7.7 gezeigt, tritt für die Senkrechtenergiegewinne ebenfalls ein ausgeprägter Isotopeneffekt auf. Da sich die $^3\text{He}^+$ -Ionen der Oberfläche schneller nähern, werden sie dichter an der Oberfläche neutralisiert, wo das Grundzustandsniveau weiter nach unten verschoben ist. Die Neutralisationsabstände werden durch die Senkrechtgeschwindigkeit bestimmt. Aufgrund der für die beiden Isotope unterschiedlichen Modifikation der Senkrechtgeschwindigkeit nahe der Oberfläche durch das Wechselwirkungspotential kann durch Darstellung der Senkrechtenergiegewinne als Funktion der einlaufenden Senkrechtgeschwindigkeit $v_\perp = v \sin \Phi_{\text{ein}}$ zwar keine exakte, aber eine genäherte Kompensation der Isotopenabhängigkeit erreicht werden. In Abbildung 7.16 (a) sind simulierte (volle Symbole mit Kurven, on-top Raten) und gemessene (offene Symbole) nach $\frac{\ln P^+}{\sqrt{M}}$ (Gleichung (7.1)) isotopenskalierte Anteile überlebender Ionen für die Streuung von $^3\text{He}^+$ (schwarze Quadrate) und $^4\text{He}^+$ (rote Kreise) an Al(100) verglichen. Die Skalierung funktioniert sowohl für die experimentellen Daten als auch für die simulierten Ladungsanteile gut. Dies belegt, dass die im Abschnitt 7.1 dargestellten Schlussfolgerungen bezüglich des Wechselwirkungsszenarios nicht durch unerwartete Trajektorieneffekte aufgrund der unterschiedlichen Massen oder des experimentellen Detektionsfensters modifiziert werden. Abbildung 7.16 (b) vergleicht experimentelle (offene Symbole) und simulierte (volle Symbole) Senkrechtenergiegewinne als Funktion der einlaufenden Senkrechtgeschwindigkeit für die Streuung von $^3\text{He}^+$ (schwarze Quadrate) und $^4\text{He}^+$ (rote Kreise) an Al(100). Sowohl die experimentellen Daten als auch die Ergebnisse der Simulation fallen in guter Näherung zusammen. Dies belegt die erwartete näherungsweise Skalierung mit der einlaufenden Senkrechtenergie.

7.5 Dreidimensionale Monte-Carlo Simulation vs. Kontinuumsnäherung

Kombinierte dreidimensionale Molekulardynamik und Monte-Carlo Simulationen sind im Regime der streifenden Streuung von Projektilen an Oberflächen aufgrund der gegenüber dem senkrechten Einfall um einen Faktor von etwa $\frac{1}{\sin 1^\circ} \approx 57$ erhöhten Trajektorienlängen rechenzeitintensiv. Trotz

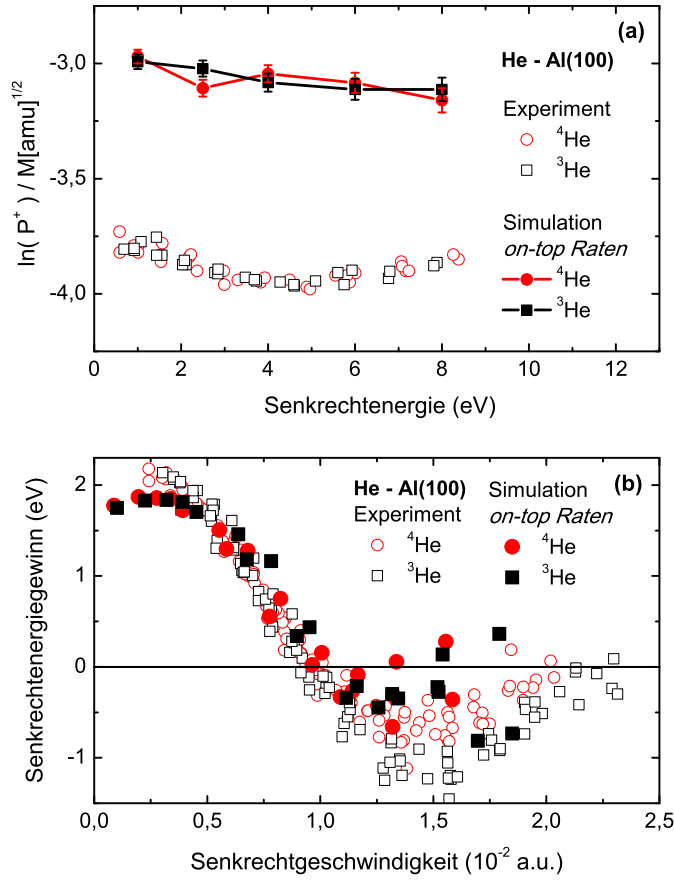


Abbildung 7.16: (a): Vergleich von isotopenskalierten Anteilen überlebender Ionen (Gleichung (7.1)) für Streuung von $^4\text{He}^+$ (rote offene Kreise) und $^3\text{He}^+$ (schwarze offene Quadrate) an Al(100) mit Simulationen für on-top Raten für $^4\text{He}^+$ (rote Kurve mit vollen Kreisen) und $^3\text{He}^+$ (schwarze Kurve mit vollen Quadraten) als Funktion der Senkrechtenergie. Fehlerbalken geben statistische Unsicherheiten an. (b): Vergleich von gemessenen Senkrechtenergiegewinnen für $^4\text{He}^+$ (rote offene Kreise) und $^3\text{He}^+$ (schwarze offene Quadrate) an Al(100) mit Simulationen für on-top Raten für $^4\text{He}^+$ (rote volle Kreise) und $^3\text{He}^+$ (schwarze volle Quadrate) als Funktion der Senkrechtgeschwindigkeit. Für Details siehe Text.

der relativ strukturlosen Trajektorie können die verwendeten Zeitschritte im Vergleich zur Streuung mit senkrechtem Einfall praktisch nicht erhöht werden, da die relevanten Größen wie das Wechselwirkungspotential, die Niveaushiftung und die AN-Rate innerhalb einer Elementarzelle der Oberfläche stark variieren. Des Weiteren müssen im Fall seltener Effekte wie dem Überleben von Ionen für einen Datenpunkt mit hinreichend kleinem statistischen Fehler eine Vielzahl von etwa 10^5 – 10^6 Trajektorien berechnet werden.

Im Rahmen einer Beschreibung mittels einer eindimensionalen Kontinu-

umstheorie auf Basis von parallel zur Oberfläche gemittelten Wechselwirkungspotentialen, AN-Raten und Niveaushiftungen anhand der Gleichungen (6.1) und (6.3), in der nur die Bewegung senkrecht zur Oberfläche berücksichtigt wird, kann eine erhebliche Reduktion der Komplexität des Simulationsprogramms verbunden mit einer Reduktion der Rechenzeit um viele Größenordnungen erreicht werden. Solche Kontinuumsnäherungen finden bei der Beschreibung von Experimenten im Channeling-Regime vielfältige Anwendung [3, 103] (siehe auch Kapitel 4). Die Eignung einer Kontinuumsnäherung im gegenwärtigen Fall wird im Folgenden für die Neutralisation von He^+ an Al(111) untersucht.

Der Ausdruck $P^+ = \exp\left(-\int_{\text{Traj.}} \Gamma_{\text{AN}} dt\right)$ gibt die Anteile überlebender Ionen für den Grenzfall $\Phi_{\text{ein}} \rightarrow 0$ bei $E_{\perp} = \text{konstant}$ bei Verwendung der parallel zur Oberfläche gemittelten AN-Rate und des Wechselwirkungspotentials aufgrund der Linearität der Differentialgleichung $dP^+ = -P^+ \Gamma_{\text{AN}} dt$ exakt wieder. Im Fall des Senkrechtenergiegewinns gehen die lateral korrigierte AN-Rate als auch die lateral ebenfalls korrigierte Niveaushiftung mit komplexen Abhängigkeiten kombiniert ein. Der Senkrechtenergiegewinn kann deshalb, im Gegensatz zum Anteil überlebender Ionen, für den Grenzfall $\Phi_{\text{ein}} \rightarrow 0$ bei $E_{\perp} = \text{konstant}$ nicht exakt im Rahmen einer Kontinuumsnäherung berechnet werden. Für Einfallswinkel jenseits des Grenzfalles $\Phi_{\text{ein}} \rightarrow 0$ werden auch für die Anteile überlebender Ionen leichte Abweichungen erwartet, da das Wechselwirkungspotential und die AN-Rate entlang einer endlichen Trajektorie gemittelt werden und die Projektile an der Oberfläche aufstreuen. Da die experimentellen Daten für verschiedene Strahlenergien E allerdings gut mit E_{\perp} skalieren und die Trajektorien im relevanten Abstandsbereich viele Elementarzellen lang sind, werden hier nur geringe Abweichungen erwartet.

Abbildung 7.17 zeigt Anteile überlebender Ionen als Funktion der Senkrechtenergie für die Streuung von 2 keV $^4\text{He}^+$ -Ionen an Al(111) für volle dreidimensionale (3D) Simulationen (volle (offene) Kreise: azimuthales Detektionsfenster berücksichtigt (nicht berücksichtigt)) und eine eindimensionale (1D) Kontinuumstheorie (durchgezogene Kurve) auf Basis von parallel zur Oberfläche gemittelten Größen: on-top AN-Rate, He-1s-Niveaushiftung und $V_{\text{He}^+}(\vec{r})$ Wechselwirkungspotential für $T = 300$ K (exakt gleiche Basisgrößen wie in den 3D Simulationen). Die Anteile überlebender Ionen für die 1D und 3D Simulationen stimmen relativ gut überein (man beachte die exponentielle Abhängigkeit von Rate und Trajektorie). Für größere Senkrechtenergien steigen die Abweichungen an, da die Rolle der Gitterschwingungen aufgrund der dichteren Annäherung an die Oberfläche und der kürzeren Trajektorie (größerer Einfallswinkel) zunimmt. Dies führt zu einer Verbreiterung der Verteilung der Abstände der dichtesten Annäherung z_{min} an die Oberfläche, der polaren Winkelverteilung (Ausfallswinkel Φ_{aus}) und damit auch der Senkrechtgeschwindigkeitsverteilung auslaufender Ionen ($v_{\perp} = v \sin \Phi_{\text{aus}}$).

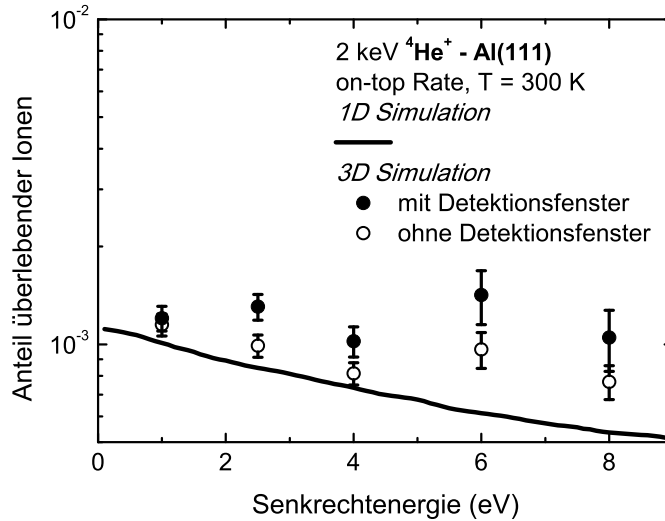


Abbildung 7.17: Anteile überlebender He^+ -Ionen als Funktion der Senkrechterenergie für Streuung von 2 keV $^4\text{He}^+$ -Ionen an Al(111) für volle 3D Simulationen (volle (offene) Kreise: azimuthales Detektionsfenster berücksichtigt (nicht berücksichtigt)) und 1D Kontinuumsnäherung (durchgezogene Kurve) auf Basis von parallel zur Oberfläche gemittelten Größen: on-top AN-Rate, He-1s-Niveaushöhenverschiebung und $V_{\text{He}^+}(\vec{r})$ Wechselwirkungspotential für $T = 300$ K.

Da die Anteile überlebender Ionen von diesen Größen exponentiell abhängen, ergeben sich erhöhte mittlere Überlebenswahrscheinlichkeiten in der 3D Simulation. Des Weiteren ist die azimuthale Winkelverteilung für überlebende Ionen schmaler als für neutralisierte Projektile, da diese im Bereich niedriger Senkrechterenergien durch die Neutralisation eine Erhöhung der Senkrechterenergie erfahren, wodurch sich ihre Winkelverteilung verbreitert (siehe z. B. Abbildung 7.14). Dadurch fallen weniger neutralisierte Projektile in das azimuthale Detektionsfenster und die He^+ -Anteile werden leicht erhöht.

Simulierte Senkrechterenergiegewinne als Funktion der einlaufenden Senkrechterenergie für 1D (Kurven) und 3D Simulationen (Symbole) sind in Abbildung 7.18 gezeigt. Die durchgezogene rote Kurve gibt den mittleren Senkrechterenergiegewinn nach Gleichung (6.3) an. Die gestrichelte blaue Kurve zeigt den aus dem mittleren Ausfallswinkel von durch Faltung mit Gaußkurven (auf Basis von vollen Halbwertsbreiten experimentell gemessener Winkelverteilungen für einlaufende He^0 -Atome) gewonnene Senkrechterenergiegewinne und die gepunktete schwarze Kurve aus den Maxima der verbreiterten Winkelverteilungen ermittelte Senkrechterenergiegewinne an (Gleichung (6.2)). Die 3D Simulationen wurden auf zwei verschiedene Arten ausgewertet. Zum einen erfolgte die Auswertung anhand der Streuwinkel der Maxima der Winkelverteilungen Φ^0 und Φ^+ genau wie im Experiment (siehe oben) (schwarze volle Kreise). Des Weiteren wurden die exakten Ausfallswinkel

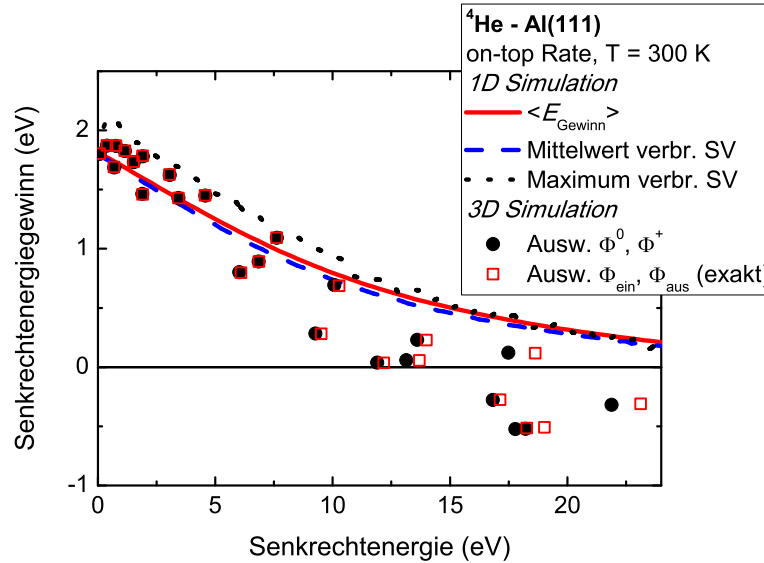


Abbildung 7.18: Simulierte Senkrechterenergiegewinne als Funktion der einlaufenden Senkrechterenergie für 1D (Kurven) und 3D Simulationen (Symbole). Durchgezogene rote Kurve: mittlerer Senkrechterenergiegewinn nach Gleichung (6.3). Gestrichelte blaue Kurve: aus mittlerem Ausfallswinkel von durch Faltung mit Gaußkurven (auf Basis von vollen Halbwertsbreiten experimentell gemessener Winkelverteilungen für einlaufende He^0 -Atome) gewonnene Senkrechterenergiegewinne. Gepunktete schwarze Kurve: aus den Maxima der verbreiterten Winkelverteilungen ermittelte Senkrechterenergiegewinne (Gleichung (6.2)). Schwarze volle Kreise: Auswertung („Ausw.“) anhand Streuwinkel der Maxima der Winkelverteilungen Φ^0 und Φ^+ wie im Experiment (siehe oben). Offene rote Quadrate: Berechnung der Verschiebung der Maxima der Winkelverteilungen auf Basis der exakten Ausfallswinkel für einlaufende Ionen und Atome und der einlaufenden Senkrechterenergie aus exaktem Einfallswinkel.

in der Bestimmung der Verschiebung der Maxima der Winkelverteilungen für einlaufende Ionen und Atome verwendet und die einlaufende Senkrechterenergie aus dem exakten Einfallswinkel berechnet (offene rote Quadrate). Die Unterschiede zwischen den exakten und den aus Φ^0 bestimmten einlaufenden Senkrechterenergien ergeben sich aufgrund der oben diskutierten mit der Senkrechterenergie zunehmenden Asymmetrien der Streuverteilungen, die zu Abweichungen der Position der Maxima von der spekularen Reflexion führen. Da diese relativ kleinen Effekte bei der Bestimmung des Senkrechterenergiegewinns beide Streuverteilungen betreffen, hat dies für den Senkrechterenergiegewinn praktisch keine Konsequenzen. Für Senkrechterenergien $E_{\perp} < 15$ eV sind diese Effekte vernachlässigbar.

Erwartungsgemäß stimmen die 1D und 3D Beschreibungen im Bereich kleiner Senkrechterenergien, d. h. großer Neutralisationsabstände, wo sowohl die AN-Rate als auch die Niveaushiftung nur geringe lateral Korru-

tionen aufweisen, sehr gut überein. Mit steigender Senkrechterenergie ergeben sich wie erwartet Abweichungen aufgrund der ausgeprägten Abhängigkeiten der AN-Rate und der Niveauverschiebung von der lateralen Position für kleine Neutralisationsabstände. Durch die Abhängigkeit der AN-Rate von der Niveauverschiebung (siehe Abbildung 7.11) wird die Neutralisation an lateralen Positionen mit leicht negativer Niveauverschiebung von etwa -1 eV gegenüber denen mit positiver Niveauverschiebung bevorzugt. Dies führt im Mittel zu einer Verringerung des Senkrechterenergiegewinns, die für eine Beschreibung basierend auf parallel zur Oberfläche gemittelten Größen nicht auftritt.

Die Simulation von Anteilen überlebender Projektile und Senkrechterenergiegewinnen auf Basis der Kontinuumstheorie stellt im Bereich kleiner Senkrechterenergien eine relativ gute Näherung dar, während für die Neutralisation bei kleinen Abständen für höhere Senkrechterenergien Abweichungen zu einer detaillierten dreidimensionalen Simulation auftreten. Diese Beobachtung ist bei der in Kapitel 8 vorgestellten Auswertung der Daten zur Wechselwirkung von He mit Be(0001) zu berücksichtigen.

7.6 Ausblick: Ne, Ar - Al(111), Al(100), Al(110)

In Form eines Ausblicks werden in diesem Abschnitt Daten zur Neutralisation und Niveauverschiebung von weiteren Edelgasen vor Al(111)-, Al(100)- und Al(110)-Oberflächen vorgestellt. Im Gegensatz zu den Analysen der He-Al Daten liegen für Ne und Ar keine theoretischen Ladungstransferraten und Niveauverschiebungen für einen Vergleich mit den Messdaten vor. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Ne-Al Daten durch Simulationen basierend auf Modifikationen der Raten und Niveauverschiebungen für He-Al angepasst. Da eine gleichzeitige Ableitung der Neutralisationsrate und der Niveauverschiebung aus Anteilen überlebender Ionen und Senkrechterenergiegewinnen aber nicht zu eindeutigen Ergebnissen führen kann (siehe Abschnitt 6.1), wird auf eine Beschreibung dieser Simulationen verzichtet. Vielmehr sollen die nun vorgestellten Daten als Basis für Tests zukünftiger theoretischer Modelle auf Basis mittels DFT berechneter Ladungstransferraten und Niveauverschiebungen dienen.

7.6.1 Ne - Al(111), Al(100), Al(110)

Wie in Kapitel 5.1 dargestellt, werden Ne^+ -Ionen an Al-Oberflächen aufgrund der Lage ihrer Energieniveaus ebenso wie He^+ -Ionen im Wesentlichen durch AN neutralisiert. Da allerdings die ungestörten angeregten Zustände von Ne im Vergleich zur He etwa 0,2 eV tiefer unterhalb des Fermi-Niveaus liegen, können relevante Besetzungen angeregter Zustände während

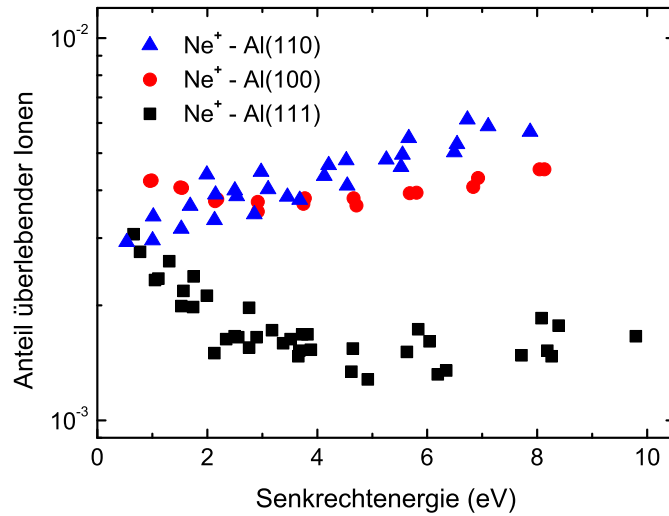


Abbildung 7.19: Anteil überlebender Ionen als Funktion der Senkrechtenergie für Streuung von Ne^+ an Al(111) (schwarze Quadrate), Al(100) (rote Kreise) und Al(110) (blaue Dreiecke).

des Neutralisationsszenarios nicht ausgeschlossen werden.¹⁰ Im Gegensatz zur Wechselwirkung von He mit Al-Oberflächen liegen für Ne keine theoretischen Rechnungen vergleichbarer Qualität zu Verschiebungen von Energieniveaus oder Ladungstransferraten vor. Deshalb kann die Neutralisation von Ne^+ an Al hier nur qualitativ diskutiert werden. Ein detailliertes Verständnis der in diesem Absatz vorgestellten Daten bedarf umfangreicher theoretischer Rechnungen.

In Abbildung 7.19 sind Anteile überlebender Ionen als Funktion der Senkrechtenergie für die Streuung von Ne^+ an Al(111) (schwarze Quadrate), Al(100) (rote Kreise) und Al(110) (blaue Dreiecke) gezeigt.¹¹ Es treten ausgeprägte Flächenabhängigkeiten mit der auch für He-Al beobachteten Tendenz eines Anstiegs der Anteile überlebender Ionen in der Sequenz Al(111) \rightarrow Al(100) \rightarrow Al(110) auf. Für kleine Senkrechtenergien ergeben sich Abweichungen von diesem Verhalten. Als Ursachen kommen Unterschiede des Ne^+ -Al Wechselwirkungspotentials sowie der AN-Rate für die drei Oberflächen in Frage. Möglicherweise können auch Besetzungen angeregter Ne I

¹⁰Messungen zum Isotopeneffekt sind hier aufgrund der kleinen relativen Massenunterschiede der Ne-Isotope nicht sinnvoll.

¹¹Der Übersichtlichkeit halber werden hier nur Anteile überlebender Ionen präsentiert. Diese wurden wie im vorangegangenen Kapitel für He-Al beschrieben aus Anteilen auslaufender Ionen für die Streuung von Ionen gewonnen, wobei Reionisationsprozesse anhand von Ladungsanteilen für die Streuung von Atomen kontrolliert wurden. Letztere sind auch für Ne im Bereich niedriger Energien von einigen keV vernachlässigbar. Die Daten für verschiedene Strahlenergien E fallen bei Darstellung als Funktion der Senkrechtenergie zusammen. E wird deshalb nicht aufgeschlüsselt angegeben.

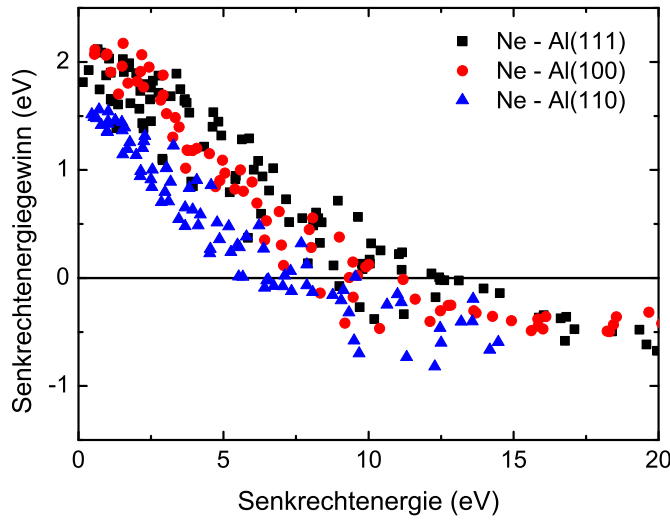


Abbildung 7.20: Senkrechtenergiegewinne als Funktion der Senkrechterenergie für Streuung von Ne an Al(111) (schwarze Quadrate), Al(100) (rote Kreise) und Al(110) (blaue Dreiecke).

$2s^2 2p^5 3s$ Zustände das Ergebnis beeinflussen.¹² Aufgrund der Komplexität des Problems und der fehlenden theoretischen Informationen können hier diesbezüglich keine definierten Schlüsse erfolgen. Vielmehr sollen die Daten zum Test zukünftiger theoretischer Modelle dienen, wie er für den Fall He-Al im vorhergehenden Kapitel vorgestellt wurde.

Abbildung 7.20 zeigt gemessene Senkrechtenergiegewinne als Funktion der Senkrechterenergie für die Streuung von Ne an Al(111) (schwarze Quadrate), Al(100) (rote Kreise) und Al(110) (blaue Dreiecke).¹³ Die Senkrechtenergiegewinne inkl. der Flächenabhängigkeiten verhalten sich ähnlich wie für He-Al. Aufgrund der niedrigeren Senkrechtgeschwindigkeit bei gleicher Senkrechterenergie (höhere Masse) und des stärkeren Ne^0 -Al Wechselwirkungspotentials für Ne im Vergleich zu He kann der Senkrechtenergiegewinn aber nicht auf Basis der AN-Rate und Niveaushiftung von He-Al beschrieben werden. Dies liegt daran, dass Ne bei Verwendung der He-Parameter bei größeren Abständen neutralisiert wird, wodurch sich eine höhere Niveaushiftung am Abstand der Neutralisation und damit höhere Senkrechtenergiegewinne ergeben. Da hier keine Anpassung der AN-Rate und

¹²Das für He angebrachte Argument, dass eine relevante Rolle angeregter Zustände aufgrund der Tatsache, dass die Daten für verschiedene Strahlenergien E bei Darstellung als Funktion der Senkrechterenergie E_{\perp} zusammenfallen, greift hier nur bedingt, da die „Aufweichung“ der Fermi-Kante aufgrund der Parallelbewegung (siehe Abschnitt 5.2.2) für die Streuung des deutlich schwereren Ne stark reduziert ist und durch die unterschiedlichen Parallelgeschwindigkeiten möglicherweise zu schwach variiert wird.

¹³Auch hier erfolgt der Übersichtlichkeit halber keine Aufschlüsselung nach E , da die Daten bei Darstellung als Funktion von E_{\perp} zusammenfallen.

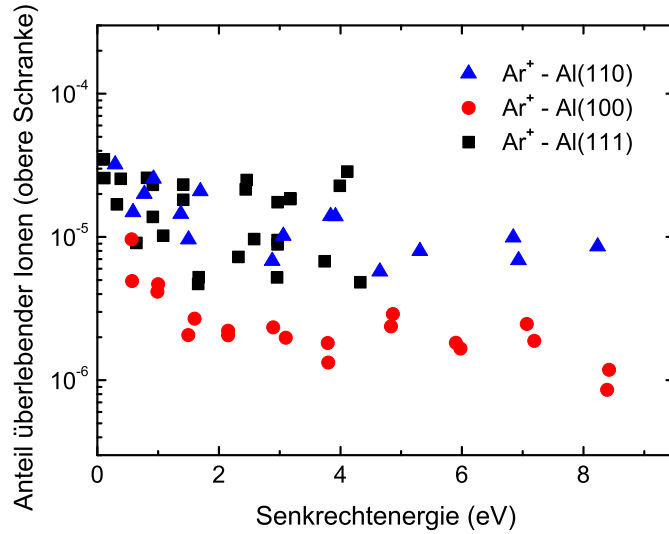


Abbildung 7.21: Obere Schranken der Überlebenswahrscheinlichkeit von Ar^+ als Funktion der Senkrechterenergie für Streuung an Al(111) (schwarze Quadrate), Al(100) (rote Kreise) und Al(110) (blaue Dreiecke).

Niveaushiftung an die Daten erfolgen soll, bleibt zu bemerken, dass das Grundzustandsniveau von Ne bei Annäherung an Al-Oberflächen, auf qualitativ vergleichbare Art und Weise wie dies für He-Al beobachtet wird, für große Abstände zunächst entsprechend der klassischen Erwartung positiv ist und für kleinere Abstände zur Oberfläche das Vorzeichen wechselt.

7.6.2 Ar - Al(111), Al(100), Al(110)

In der Sequenz der Edelgase He, Ne, Ar, Kr, ... ist Ar^+ das erste Ion, dessen Grundzustand vor einer Al-Oberfläche resonant populiert werden kann (siehe Tabellen 5.1 und 5.2 und Abschnitt 5.1).¹⁴ Eine relevante Besetzung von angeregten Zuständen im Neutralisationsszenario kann aufgrund ihrer Lage ausgeschlossen werden. Da Raten des resonanten Ladungstransfers i. Allg. deutlich größer als AN-Raten sind, wird eine dominante Neutralisation durch RN verbunden mit um Größenordnungen reduzierten Anteilen überlebender Ionen erwartet. Eine Abschätzung der Neutralisationsabstände kann mittels des COB-Modells erfolgen. Dieses ergibt nach Gleichung (5.1) einen Neutralisationsabstand von $z_{\text{COB}}^{\text{Ar}} \approx 3$ a.u. vor der Bildebene (siehe Abschnitt 4.4), d. h. etwa 6 a.u. vor der Oberfläche. In diesem Abstandsbereich wird eine positive nur schwach vom Neutralisationsabstand abhängige Niveaushiftung erwartet.

Abbildung 7.21 zeigt obere Schranken für die Überlebenswahrscheinlich-

¹⁴Abgesehen vom hier nicht relevanten Bereich kleiner Abstände $z < 2$ a.u. wo der Grundzustand nach oben promoviert wird (siehe Kapitel 10 und 10.4).

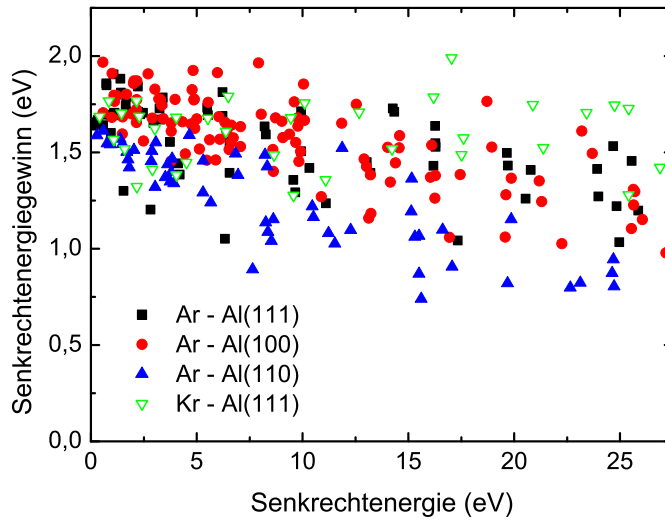


Abbildung 7.22: Senkrechterenergiegewinne als Funktion der Senkrechterenergie für Streuung von Ar an Al(111) (schwarze volle Quadrate), Al(100) (rote volle Kreise) und Al(110) (blaue volle aufwärtsgerichtete Dreiecke) und Kr an Al(111) (grüne offene abwärtsgerichtete Dreiecke).

keit von Ar^+ als Funktion der Senkrechterenergie für die Streuung an Al(111) (schwarze Quadrate), Al(100) (rote Kreise) und Al(110) (blaue Dreiecke). Entsprechend der Erwartung werden keine den Streuprozess mit Al-Oberflächen überlebenden Ar^+ -Ionen beobachtet. Die experimentelle Auflösung von bis zu 10^{-6} bei der Messung von Ladungsanteilen ist durch die Sättigung des MCP-Detektors beim Nachweis von Ar^0 und das Rauschen des MCP (einige Ereignisse pro Sekunde) sowie durch diffus in der UHV-Kammer gestreute Projektile, die den Detektor erreichen, beim Nachweis von Ar^+ begrenzt.¹⁵

Senkrechterenergiegewinne als Funktion der Senkrechterenergie für die Streuung von Ar an Al(111) (schwarze volle Quadrate), Al(100) (rote volle Kreise) und Al(110) (blaue volle aufwärtsgerichtete Dreiecke) und Kr an Al(111) (grüne offene abwärtsgerichtete Dreiecke) sind in Abbildung 7.22 gezeigt. Wie erwartet hängen die Senkrechterenergiegewinne nur schwach von der einlaufenden Senkrechterenergie ab. Entsprechend der im Vergleich zur Neutralisation von He^+ oder Ne^+ großen Neutralisationsabstände sind die Senkrechterenergiegewinne positiv und stimmen relativ gut mit der klassischen Bildladungswechselwirkung an $z_{\text{COB}}^{\text{Ar}}$ von etwa 2 eV überein. Die leichte Verringerung des Senkrechterenergiegewinns bei steigender Senkrechterenergie ist im Rahmen der Messgenauigkeit (diese entspricht in guter Näherung der Streuung der Messwerte, siehe Diskussion zum experimentellen Aufbau und

¹⁵Die Flächenabhängigkeit der oberen Schranken ergibt sich dadurch, dass die Messungen an Al(100) zuletzt durchgeführt wurden. Bei diesen Experimenten wurde das MCP besser als bei den Messungen an Al(111) und Al(110) vor diffus in der Kammer gestreuten Projektilen abgeschirmt.

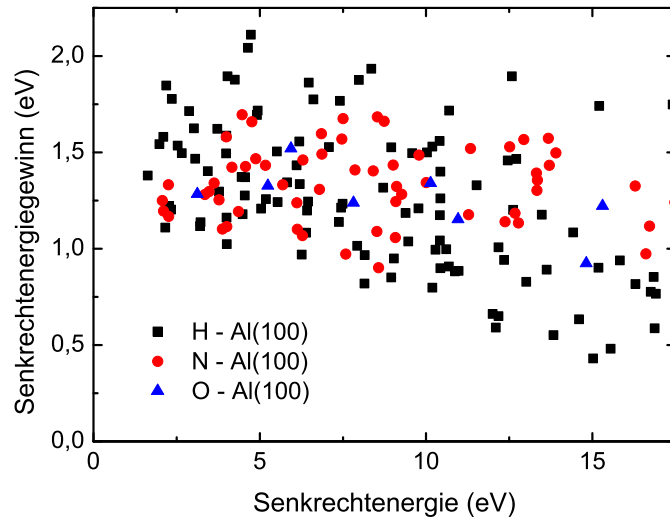


Abbildung 7.23: Senkrechtenergiegewinne als Funktion der Senkrechtenergie für Streuung von H (schwarze Quadrate), N (rote Kreise) und O (blaue Dreiecke) an Al(100).

zum MCP-Detektor in Kapitel 2) kaum signifikant. Die Ergebnisse für Ar-Al(111) stimmen gut mit denen für Kr-Al(111) überein, da letzteres ebenfalls schon bei großen Abständen resonant neutralisiert wird. Wie in Abbildung 7.23 gezeigt, ist dies ebenso für die resonante Neutralisation von einfach positiv geladenem H (schwarze Quadrate), N (rote Kreise) und O (blaue Dreiecke) an Al(100) der Fall.

Kapitel 8

He - Be(0001): Neutralisation und Niveaushiftung

In diesem Kapitel wird die Neutralisation von $^4\text{He}^+$ -Ionen vor einer Be(0001)-Oberfläche mit den in Kapitel 7 auf das Modellsystem He-Al angewendeten Methoden untersucht. Aufgrund der Lage der Energieniveaus von He und Be(0001) (siehe Tabellen 5.1 und 5.2) kommt im relevanten Abstandsbereich $z \gtrsim 2$ a.u. nur die AN als Neutralisationsmechanismus in Frage. Während im vorangegangenen Abschnitt die Neutralisation von Edelgasionen (Ne^+ , Ar^+) mit komplexerer elektronischer Struktur als He^+ vor Al-Oberflächen betrachtet wurde, wird hier und im folgenden Kapitel die Wechselwirkung von He mit komplexeren Oberflächen thematisiert. Die Be(0001)-Oberfläche zeichnet sich durch ein ausgeprägtes Oberflächenzustandskontinuum aus (siehe Abschnitt 3.2.2), dessen Einfluss auf die Auger-Neutralisation [191] im Mittelpunkt dieses Kapitels steht. Die Wechselwirkung von He mit Be(0001) wurde in Zusammenarbeit mit A. Sarasola, Dr. V. M. Silkin und Prof. A. Arnau (San Sebastian) studiert, die die Berechnung der AN-Raten mittels DFT durchgeführt haben. Der Be(0001)-Kristall wurde von Dr. Ch. Linsmeier (Garching) für die Messungen zur Verfügung gestellt.

8.1 Theoretische Neutralisationsraten

In Abbildung 8.1 sind theoretischen AN-Raten von Sarasola *et al.* als Funktion des Abstands zur Oberfläche für die Neutralisation von He^+ an Ag(111) [191] (Oberflächenzustand (surface state, SS) berücksichtigt: schwarze durchgezogene Kurve mit vollen Quadraten; Oberflächenzustand nicht berücksichtigt: schwarze gestrichelte Kurve mit offenen Quadraten) und Be(0001) [322] (Oberflächenzustand berücksichtigt: rote durchgezogene Kurve mit vollen Kreisen; Oberflächenzustand nicht berücksichtigt: rote gestrichelte Kurve

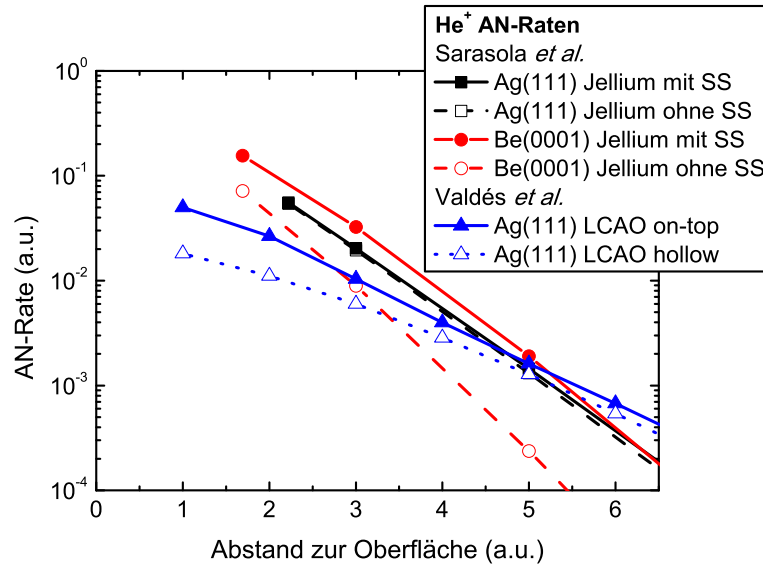


Abbildung 8.1: AN-Raten als Funktion des Abstands zur Oberfläche für Neutralisation von He^+ an Ag(111) [191] (Oberflächenzustand (surface state, SS) berücksichtigt: schwarze durchgezogene Kurve mit vollen Quadraten; Oberflächenzustand nicht berücksichtigt: schwarze gestrichelte Kurve mit offenen Quadraten) und Be(0001) [322] (Oberflächenzustand berücksichtigt: rote durchgezogene Kurve mit vollen Kreisen; Oberflächenzustand nicht berücksichtigt: rote gestrichelte Kurve mit offenen Kreisen) verglichen mit mit AN-Raten für laterale on-top (durchgezogene blaue Kurve mit vollen Dreiecken) und hollow (gepunktete blaue Kurve mit offenen Dreiecken) Position vor Ag(111) [90].

mit offenen Kreisen) gezeigt und mit AN-Raten von Valdés *et al.* für die laterale on-top (durchgezogene blaue Kurve mit vollen Dreiecken) und hollow (gepunktete blaue Kurve mit offenen Dreiecken) Position vor Ag(111) [90] verglichen.¹ Der Bandboden des Oberflächenzustandskontinuums von Ag(111) liegt nur 0,065 eV unterhalb des Fermi-Niveaus E_F [183, 323]. Die Dichte der Elektronen des Oberflächenzustandskontinuums ist somit gering und hat kaum einen Einfluss auf die AN-Rate. Für Be(0001) ist das Oberflächenzustandskontinuum mit einer Fermi-Energie von 2,8 eV (siehe Tabelle 3.3) erheblich stärker ausgeprägt und dominiert die AN-Rate.

Der Einfluss des Oberflächenzustands auf die AN sollte anhand der in diesem Kapitel vorgestellten Experimente durch Vergleich von Anteilen den Streuprozess mit der Oberfläche überlebenden He^+ -Ionen mit Simulationen basierend auf theoretischen AN-Raten experimentell nachgewiesen werden. Dies gelang nicht, was möglicherweise auf Defizite der in der Ableitung der theoretischen AN-Raten verwendeten Näherungen zurückzuführen ist, die

¹Aufgrund der Beiträge von lokalisierten *d*-Elektronen zur AN-Rate ist diese für Ag(111) (im Gegensatz zum Verhalten bei Al-Oberflächen) für die on-top Position größer als für die hollow Position.

ebenso als Ursache der Unterschiede der AN-Raten für Ag(111) von Sarasola *et al.* (Jellium-Modell) und Valdés *et al.* (LCAO-Basisatz) in Frage kommen.² Die AN-Raten von Valdés *et al.* für Ag(111) sind durch Vergleiche mit experimentellen Daten gründlicher getestet [90] als die Raten von Sarasola *et al.*, wobei auch hier Unsicherheiten aufgrund der ungenauen Kenntnis des He^+ -Ag(111) Wechselwirkungspotentials auftreten. Bei Studien des Autors zur AN von He^+ an Al-Oberflächen hat sich gezeigt, dass auf Basis von atomaren Wellenfunktionen (LCAO) berechnete AN-Raten die Messdaten besser beschreiben als im Rahmen des Jellium-Modells berechnete AN-Raten (in dieser Dissertation der Übersichtlichkeit halber nicht demonstriert). Somit kann man davon ausgehen, dass die AN-Raten von Valdés *et al.* für Ag(111) genauer sind als die AN-Raten von Sarasola *et al.* Letztere sind damit vermutlich im relevanten Abstandsbereich $z \sim 2\text{--}4$ a.u. zu groß. Dies bedeutet möglicherweise ebenfalls, dass die AN-Raten für He^+ -Be(0001) zu groß sind. Des Weiteren sind die berechneten He^+ -Be(0001) AN-Raten etwa eine Größenordnung größer als Jellium- und LCAO-Raten für Al(111) (vergleiche Abbildungen 5.5 und 7.11) was aufgrund der für Be(0001) näher an der Oberfläche liegenden Jellium-Kante (Be(0001): $z_{\text{Jellium}} = 1,7$ a.u.; Al(111): $z_{\text{Jellium}} = 2,2$ a.u.), der höheren Austrittsarbeit und der nur um 60% erhöhten Dichte an Oberflächenatomen schwer nachvollziehbar ist. Es sollte daher davon ausgegangen werden, dass die hier verwendeten AN-Raten für Be(0001) eher zu groß als zu klein sind. Eine Klärung dieser Diskrepanzen zwischen den verschiedenen theoretischen Ansätzen kann hier nicht erfolgen, sondern bedarf weiterer theoretischer Analysen. Hierbei können die in diesem Kapitel vorgestellten Messdaten eine wesentliche Hilfe sein.

8.2 Experimentelle Daten

Abbildung 8.2 zeigt He^+ -Anteile als Funktion der Senkrechterenergie für die Streuung von $^4\text{He}^+$ mit $E = 1$ keV (volle schwarze Quadrate), $E = 1,5$ keV (volle rote Kreise) und $E = 2$ keV (volle blaue Dreiecke) und $^4\text{He}^0$ mit $E = 1$ keV (offene schwarze Quadrate), $E = 1,5$ keV (offene rote Kreise) und $E = 2$ keV (offene blaue Dreiecke) an Be(0001). Im Bereich kleiner Senkrechterenergien $E_{\perp} \lesssim 3$ eV werden insbesondere für die beiden niedrigsten Strahlenergien $E = 1$ keV und $E = 1,5$ keV (größere Symbole) kleine aber definierte Anteile überlebender Ionen beobachtet. Aufgrund des im Vergleich zu He-Al schwächeren Wechselwirkungspotentials setzen Reionisationsprozesse für He-Be schon bei niedrigeren E und E_{\perp} ein. In den folgenden Analysen werden deshalb nur Anteile überlebender He^+ -Ionen für $E_{\perp} \leq 3$ eV diskutiert, wo sich die He^+ -Anteile für einlaufende Ionen deutlich von denen für einlaufende Atome unterscheiden (siehe Abschnitt 6.1).

²Eine weitere Unsicherheit stellt die ungenaue Kenntnis des He^+ -Be(0001) Wechselwirkungspotentials dar.

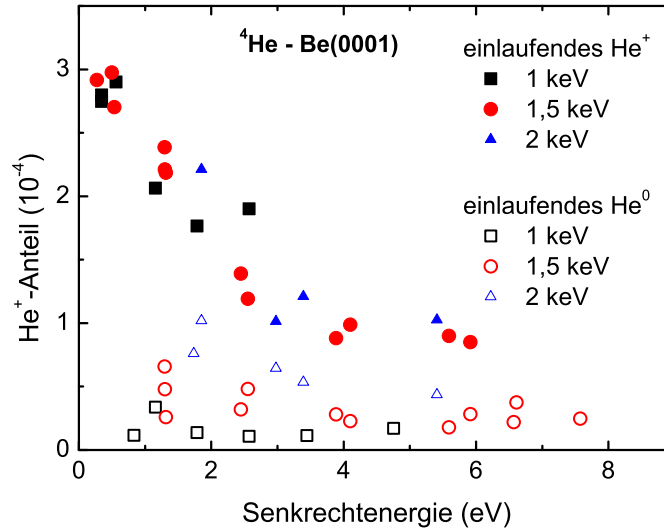


Abbildung 8.2: He⁺-Anteile als Funktion der Senkrechtenergie für Streuung von ⁴He⁺ mit $E = 1$ keV (volle schwarze Quadrate), $E = 1,5$ keV (volle rote Kreise) und $E = 2$ keV (volle blaue Dreiecke) und ⁴He⁰ mit $E = 1$ keV (offene schwarze Quadrate), $E = 1,5$ keV (offene rote Kreise) und $E = 2$ keV (offene blaue Dreiecke) an Be(0001).

Senkrechtenergiegewinne als Funktion der einlaufenden Senkrechtenergie³ für die Streuung von ⁴He mit Strahlenergien von 1–2 keV (volle schwarze Quadrate), 5 keV (volle rote Kreise) und 10 keV (volle blaue Dreiecke) an Be(0001) sind in Abbildung 8.3 gezeigt und mit Messdaten für ⁴He-Al(111) (offene grüne Dreiecke) verglichen⁴. Ebenso wie für die in den vorangegangenen Kapiteln untersuchten Systeme, skalieren die Daten mit der Senkrechtenergie und dynamische Effekte aufgrund der Parallelbewegung können vernachlässigt werden. Die Senkrechtenergiegewinne für He-Be(0001) sind einige $\frac{1}{10}$ eV größer als für He-Al(111) zeigen aber einen vergleichbaren Verlauf, entsprechend einer Reduktion der Niveauverschiebung bei Annäherung an die Oberfläche von zunächst positiven zu negativen Werten.

8.3 Analyse und Diskussion

Die Analyse der Daten erfolgt im Rahmen der in Abschnitt 7.5 eingeführten Kontinuumsnäherung auf Basis von parallel zur Oberfläche gemittel-

³Für eine Beschreibung der Messmethode basierend auf Verschiebungen von Winkelverteilungen siehe Abschnitte 6.1 und 7.2.

⁴Die He-Be-Daten werden mit Messwerten für Al(111) verglichen, da Al(111) die höchste Oberflächenatomdichte und größte AN-Rate der drei untersuchten Al-Oberflächen aufweist. Die Oberflächenatomdichte von Be(0001) ist dennoch etwa 60% größer als für Al(111). Die theoretischen AN-Raten für Be(0001) sind ebenfalls größer als für Al(111) (siehe Abbildungen 8.1, 5.5 und 7.11).

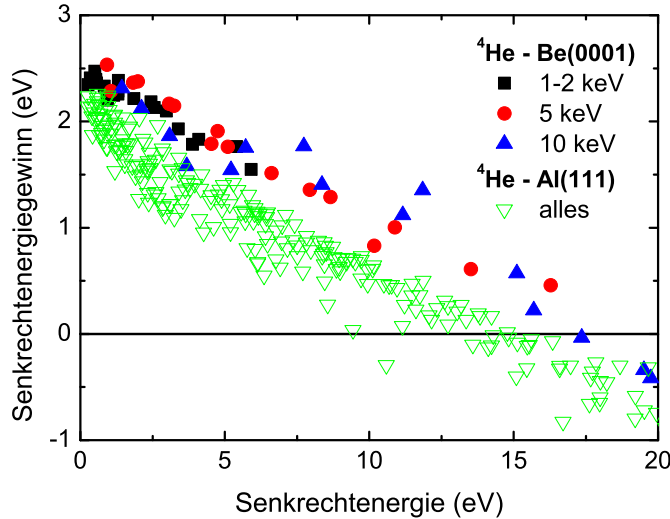


Abbildung 8.3: Senkrechtenergiegewinn als Funktion der einlaufenden Senkrechterenergie für Streuung von ^4He mit Strahlenergien von 1–2 keV (volle schwarze Quadrate), 5 keV (volle rote Kreise) und 10 keV (volle blaue Dreiecke) an Be(0001) verglichen mit Messdaten für Streuung von ^4He an Al(111) (offene grüne Dreiecke).

ten Niveauverschiebungen und Wechselwirkungspotentialen unter Berücksichtigung der thermischen Auslenkungen der Targetatome im Rahmen des Debye-Modells für $T = 300$ K (siehe Abschnitte 3.3 und 7.3.3).⁵ Die AN-Raten für He^+ -Be(0001) [322] wurden im Jellium-Modell berechnet und zeigen keine laterale Korrugation. Des Weiteren wurde auch keine Abhängigkeit von der Niveauverschiebung berechnet. Aufgrund des fehlenden Wechselspiels einer lateral korrigierten Niveauverschiebung mit einer ebenso lateral korrigierten AN-Rate werden Anteile überlebender Ionen und Senkrechtenergiegewinne in der Kontinuumsnäherung (im Rahmen dieser Ansätze) für He-Be(0001) nahezu exakt beschrieben. Die Durchführung von aufwendigen dreidimensionalen Simulationen ist deshalb hier nicht nötig.

Für He-Be(0001) liegt keine theoretisch berechnete Grundzustandsenergieverschiebung vor. Da sich die gemessenen Senkrechtenergiegewinne nur schwach von denen für He-Al(111) unterscheiden wird die Grundzustandsenergieverschiebung für He-Al als Funktion des Abstands zum dichtesten Be-Atom wie in Abschnitt 7.3.3 beschrieben verwendet. Die Wechselwirkung von He^0 -Atomen mit Be(0001) wird durch das OCB-Potential approximiert.⁶

⁵Die Berücksichtigung der thermischen Schwingungen hat hier aufgrund der deutlichen Abweichungen von experimentellen Daten und Simulationen (siehe unten) praktisch keine Konsequenzen. Deshalb sind die entsprechenden Simulationen ohne thermische Auslenkungen der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt.

⁶Dieses ist in guter Übereinstimmung mit einem mittels DFT von Sarasola *et al.* berechneten Potential. Es wurden ebenfalls Rechnungen auf Basis des ZBL-Potentials durchgeführt, die zu fast identischen Ergebnissen führen und hier deshalb nicht gezeigt werden.

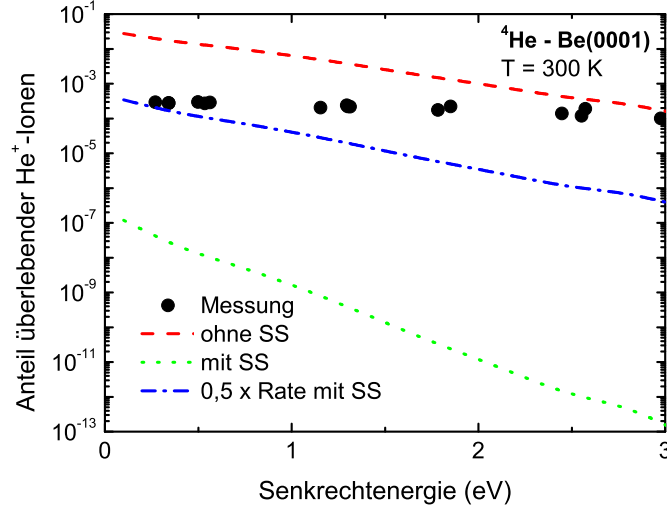


Abbildung 8.4: Vergleich gemessenen (schwarze Punkte) mit simulierten Anteilen überlebender Ionen für Streuung von $^4\text{He}^+$ an Be(0001) als Funktion der Senkrechterenergie für AN-Rate ohne (rote gestrichelte Kurve) und mit (grüne gepunktete Kurve) Beitrag des Oberflächenzustandskontinuums. Des Weiteren ist Rechnung für um Faktor zwei reduzierte Rate inklusive Beitrag des Oberflächenzustands gezeigt (blaue punkt-gestrichelte Kurve).

Abbildung 8.4 vergleicht gemessene (schwarze Punkte, siehe Abbildung 8.2) mit simulierten (Gleichung (6.1)) Anteilen überlebender Ionen für die Streuung von $^4\text{He}^+$ an Be(0001) als Funktion der Senkrechterenergie für die AN-Rate ohne (rote gestrichelte Kurve) und mit (grüne gepunktete Kurve) Beitrag des Oberflächenzustandskontinuums. Des Weiteren ist eine Rechnung für eine um einen Faktor zwei reduzierte Rate inklusive des Beitrags des Oberflächenzustands gezeigt (blaue punkt-gestrichelte Kurve). Die Anteile überlebender Ionen für die AN-Rate mit und ohne Beitrag des Oberflächenzustandskontinuums sind deutlich zu klein bzw. deutlich zu groß. Auf Basis der Diskussion der theoretischen Raten in Abschnitt 8.1 sollten die theoretischen Raten eher zu groß sein. Durch eine Reduktion der Raten um einen Faktor der Größenordnung zwei lässt sich eine relativ gute Übereinstimmung mit der AN-Rate inkl. Oberflächenzustands-Beitrag erzielen, während die Diskrepanz zur Messung bei einer Reduktion der AN-Rate ohne Oberflächenzustands-Beitrag zunehmen würde. In diesem Sinne legen die experimentellen Daten einen wesentlichen Beitrag des Oberflächenzustandskontinuums zur AN-Rate nahe. Ein definitiver Schluss kann aufgrund der Abweichungen zwischen Experiment und Simulation hier nicht erfolgen (siehe auch Diskussion zur Anpassung von AN-Raten und Niveauverschiebungen an die experimentellen Daten in Abschnitt 6.1).

In Abbildung 8.5 sind gemessene (schwarze Punkte) und simulierte Senkrechterenergiegewinne $\langle E_{\text{Gewinn}} \rangle$ nach Gleichung (6.3) (rote gestrichelte / grüne

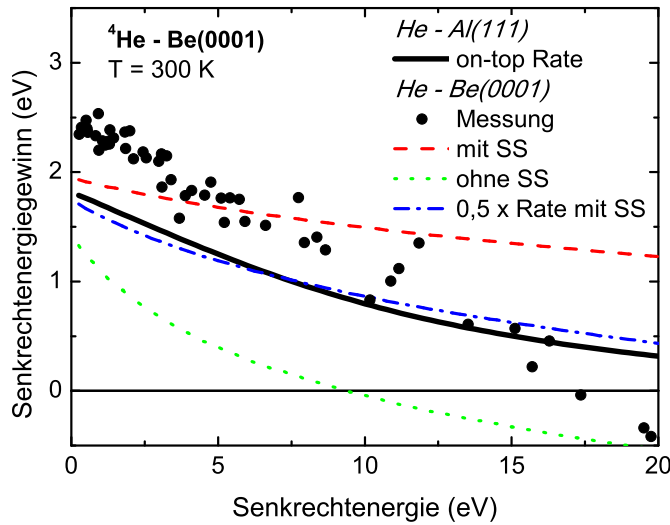


Abbildung 8.5: Gemessene (schwarze Punkte) und simulierte Senkrechterenergiegewinne (rote gestrichelte / grüne gepunktete Kurve: AN-Rate ohne / mit Beitrag des Oberflächenzustandskontinuums; blaue punkt-gestrichelte Kurve: um einen Faktor zwei reduzierte Rate inklusive Beitrag des Oberflächenzustands) als Funktion der Senkrechterenergie für die Streuung von ^4He an Be(0001). Schwarze durchgezogene Kurve: Simulation auf Basis der on-top Rate für $^4\text{He-Al}(111)$.

ne gepunktete Kurve: AN-Rate ohne / mit Beitrag des Oberflächenzustandskontinuums; blaue punkt-gestrichelte Kurve: um einen Faktor zwei reduzierte Rate inklusive Beitrag des Oberflächenzustands) als Funktion der Senkrechterenergie für die Streuung von ^4He an Be(0001) gezeigt. Außerdem ist eine Simulation auf Basis der on-top Rate für $^4\text{He-Al}(111)$ (schwarze durchgezogene Kurve) dargestellt. Trotz gleicher Modellierung der Grundzustandsenergieverschiebung für He-Be(0001) und He-Al(111) ergeben sich je nach verwendeter AN-Rate stark unterschiedliche Senkrechterenergiegewinne (im Einklang mit den Analysen in Abschnitt 6.1). Die Übereinstimmung von Experiment und Simulation ist für die Raten mit Beitrag des Oberflächenzustandskontinuums zwar nicht gut, aber deutlich besser als für die Rate ohne Oberflächenzustandskontinuums-Beitrag.

Da die He-1s-Niveauverschiebung hier nur relativ grob approximiert wurde und eine definierte gleichzeitige Anpassung von AN-Raten und Niveauverschiebungen an die experimentellen Daten nicht möglich ist (siehe Abschnitt 6.1), bleibt die Rolle des Oberflächenzustandskontinuums für die AN ungeklärt. Weitergehende Folgerungen können nur auf Basis eines Vergleichs der experimentellen Daten mit detaillierteren theoretischen DFT-Rechnungen zur AN-Rate und Grundzustandsenergieverschiebung für das System He-Be(0001) erfolgen.

Kapitel 9

He - Ni(110): Neutralisation und Oberflächenmagnetismus

Nun werden Experimente zur Neutralisation von ${}^3\text{He}^+$ und ${}^3\text{He}^{2+}$ an Ni(110) vorgestellt, bei denen der Einfluss der Spin-Polarisation P_S der Ni(110)-Oberfläche auf die Neutralisation im Mittelpunkt steht. Die wesentlichen Eigenschaften der Ni(110)-Oberfläche wurden bereits in Abschnitt 3.2.3 dargestellt. Aufgrund der elektronischen Struktur von He und Ni(110) (siehe Tabellen 5.1 und 5.2) erfolgt die Neutralisation von He^+ -Ionen vor Ni(110) durch AN, wobei die Spin-Polarisation P_S der Targetelektronen den Elektreneinfang beeinflussen kann. Da der finale Zustand des Neutralisationsszenarios $\text{He } 1s^2 \ ^1\text{S}_0$ ein Spin-Singulett ist, führt eine hohe Spin-Polarisation (parallele Orientierung der Spins) zu einer Unterdrückung der Besetzung dieses Terms. Die Effizienz der AN ist verringert und der Anteil überlebender He^+ -Ionen erhöht. Für diese Studien wurde die Ni(110)-Oberfläche ausgewählt, da hohe Spin-Polarisationen in der Vakuumregion vor dieser Oberfläche in einigen experimentellen Studien berichtet wurden [56, 57, 324–326]. Diese sollen hier mit einer neuen, in dieser Arbeit entwickelten auf AN basierten und ebenso auf die Vakuumregion vor der Oberfläche sensitiven, Methode überprüft werden, da eine Reihe von experimentellen Arbeiten die gegenteilige mit theoretischen Rechnungen übereinstimmende (siehe Abschnitt 3.2.3) Ansicht einer kleinen Spin-Polarisation vertreten [3, 61, 327–329]. Eine detailliertere Diskussion erfolgt im Teil III der Dissertation.

9.1 Ladungsanteile für Streuung von He^+ an spinpolarisierter Oberfläche

Die Anteile der den Streuprozess mit der Oberfläche überlebenden He^+ -Ionen¹ $N_S = P^+$ werden durch die spinabhängigen AN-Raten Γ_{AN}^\pm be-

¹Statt P^+ wird hier die Bezeichnung N_S gewählt, da P_S die Spinpolarisation bezeichnet.

stimmt: $N_S^\pm = \exp\left(-\int_{\text{Traj.}} \Gamma_{\text{AN}}^\pm dt\right)$. Der Index \pm bezeichnet dabei den Einfang von Majoritäts- und Minoritätsspins. Die AN-Raten sind durch $\Gamma_{\text{AN}}^\pm = \Gamma_{\text{AN}} \frac{n^\pm}{n^+ + n^-}$ definiert, wobei sich die Besetzungszahlen n^\pm der Majoritäts- und Minoritätsspins durch Integration der relevanten spinaufgelösten Elektronendichte ergibt. Die Spinpolarisation ist durch $P_S = \frac{n^+ - n^-}{n^+ + n^-}$ gegeben. Im Folgenden nehmen wir an, dass $n^+ + n^- = \text{konstant}$ ist und dass der Spin des $1s\ ^2S_{1/2}$ He⁺-Grundzustands einlaufender Projektile zufällig orientiert ist. Der Einfachheit halber werden zur Beschreibung der wesentlichen Aspekte die durch das Projektil im Target induzierte Spinpolarisation und Spinkorrelationen zwischen dem eingefangenen und dem angeregten Elektron vernachlässigt [66, 274]. Damit ergibt sich für den Anteil überlebender Ionen

$$\begin{aligned} N_S &= 0,5N_S^+ + 0,5N_S^- \\ &= 0,5 \exp\left(-\int_{\text{Traj.}} \frac{\Gamma_{\text{AN}}}{2} dt\right) \\ &\quad \times \left[\exp\left(-P_S \int_{\text{Traj.}} \frac{\Gamma_{\text{AN}}}{2} dt\right) + \exp\left(P_S \int_{\text{Traj.}} \frac{\Gamma_{\text{AN}}}{2} dt\right) \right]. \end{aligned}$$

Für ein unpolarisiertes Target ist

$$N_S(P_S = 0) = N_S^0 = \exp\left(-\int_{\text{Traj.}} \frac{\Gamma_{\text{AN}}}{2} dt\right),$$

sodass

$$N_S(P_S) = 0,5 \left[(N_S^0)^{1+P_S} + (N_S^0)^{1-P_S} \right]. \quad (9.1)$$

Für eine voll spinpolarisierte Targetoberfläche bedeutet dies $N_S(P_S = 1) = 0,5 \left[1 + (N_S^0)^2 \right]$. Da N_S^0 für Metalloberflächen von der Größenordnung 10^{-3} – 10^{-4} und damit sehr klein ist, ergeben sich deutliche Konsequenzen für die Anteile überlebender Ionen. Durch die vollständige Blockierung eines Spinkanals überleben etwa 50% der einlaufenden He⁺-Ionen den Streuprozess mit der Oberfläche in ihrem ursprünglichen Ladungszustand.

Abbildung 9.1 zeigt nach Gleichung (9.1) berechnete Anteile überlebender ³He⁺-Ionen N_S als Funktion der Spinpolarisation P_S für den an Ni(110) beobachteten Anteil $N_S^0 = 9 \times 10^{-4}$ von überlebenden ³He⁺-Ionen für die unpolarisierte Oberfläche ($T > T_C = 627$ K, siehe Tabelle 3.4 und Abbildung 9.2). Im Fall einer kleinen Spinpolarisation $P_S \leq 0,1$ ergeben sich kaum Auswirkungen auf die Anteile überlebender Ionen. Für $P_S > 0,1$ steigen diese allerdings deutlich an. Für eine Spinpolarisation von etwa 25% ist die Überlebenswahrscheinlichkeit der Ionen auf Grund der Spinblockierungseffekte schon um einen Faktor drei erhöht. Eine solche Erhöhung wäre experimentell problemlos nachweisbar. Für $P_S \geq 0,45$ steigen die Anteile überlebender Ionen um mehr als eine Größenordnung an. Die magnetische Ordnung der

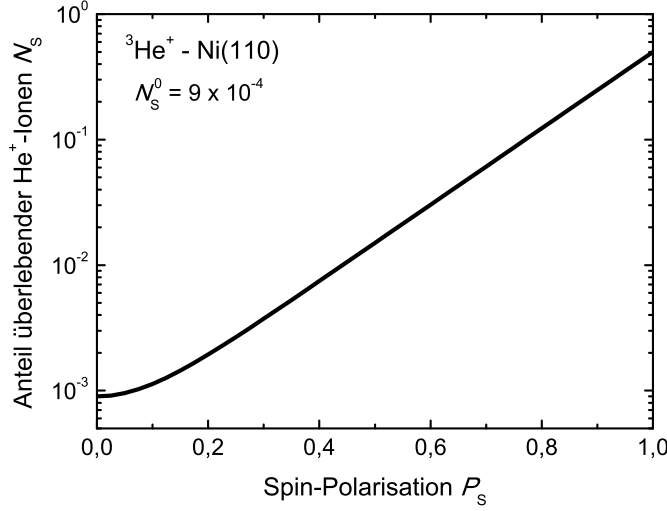


Abbildung 9.1: Nach Gleichung (9.1) berechnete Anteile überlebender ${}^3\text{He}^+$ -Ionen N_S als Funktion der Spinpolarisation P_S für an Ni(110) beobachteten Anteil $N_S^0 = 9 \times 10^{-4}$ von überlebenden ${}^3\text{He}^+$ -Ionen für unpolarisierte Oberfläche.

Targetoberfläche und die daraus resultierende Spinpolarisation kann mittels der Targettemperatur variiert werden und verschwindet für Temperaturen oberhalb der Curie-Temperatur $T > T_C = 627 \text{ K}$. P_S kann damit in den Experimenten mittels der Temperatur von seinem Wert bei Raumtemperatur bis hin zu $P_S = 0$ kontrolliert verändert werden.

9.2 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 9.2 zeigt He^+ -Ladungsanteile für die Streuung von ${}^3\text{He}^+$ (volle Kreise und Dreiecke) und ${}^3\text{He}^0$ (offene Kreise und Dreiecke, obere Schranken) mit $E = 1,5 \text{ keV}$ (rote Kreise) und $E = 2 \text{ keV}$ (blaue aufwärtsgerichtete Dreiecke) an einer Ni(110)-Oberfläche als Funktion der Targettemperatur T bei konstanter Senkrechtenenergie $E_\perp = 1,2 \text{ eV}$. Die Ladungsanteile für einlaufende Ionen sind (wie in den vorangegangenen Kapiteln auch für andere Systeme beobachtet) deutlich größer als für einlaufende Atome. Dies ist ein klares Indiz, dass erstere der Überlebenswahrscheinlichkeit von Ionen in ihrem ursprünglichen Ladungszustand N_S entsprechen. Die Ladungsanteile werden durch ein Hochheizen der Probe über die Curie-Temperatur, eine Entmagnetisierung der Probe mittels eines Wechselfeldes² oder eine Magne-

²Dies betrifft nur die globale Magnetisierung, auf die lokale Magnetisierung hat dies im Wesentlichen keinen Einfluss. Letztere ist für die Neutralisation der He^+ -Ionen von Bedeutung, wobei aufgrund der langen Trajektorienlänge im Regime der streifenden Streuung auch mehrere verschieden spinausgerichtete Domänen von einem Projektil abgetastet werden können. Da die Ionenanteile nicht vom Zustand der globalen Magnetisierung der Probe

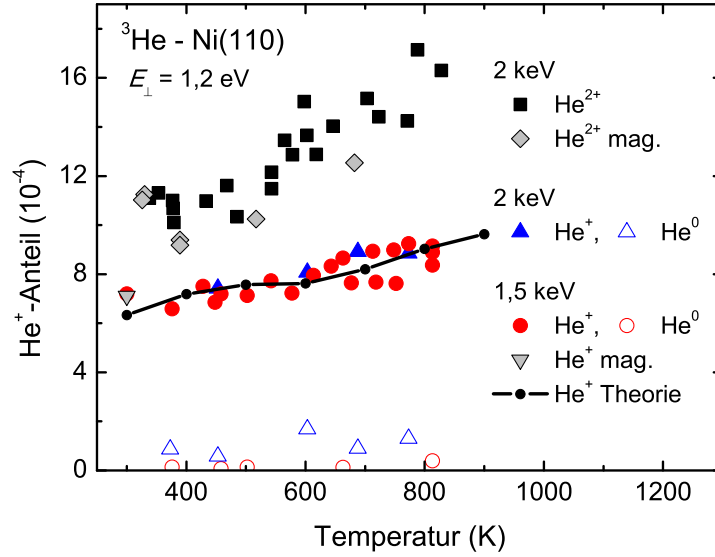


Abbildung 9.2: ${}^3\text{He}^+$ -Ionenanteile als Funktion der Targettemperatur für Streuung von $2 \text{ keV } {}^3\text{He}^{2+}$ (volle schwarze Quadrate; graue Karos: Oberfläche vor Messung magnetisiert), $2 \text{ keV } {}^3\text{He}^+$ (volle aufwärtsgerichtete blaue Dreiecke), $2 \text{ keV } {}^3\text{He}^0$ (offene aufwärtsgerichtete blaue Dreiecke, obere Schranken), $1,5 \text{ keV } {}^3\text{He}^+$ (volle rote Kreise; graue abwärtsgerichtete Dreiecke: Oberfläche vor Messung magnetisiert) und $1,5 \text{ keV } {}^3\text{He}^0$ (offene rote Kreise, obere Schranken) an Ni(110) mit Senkrechterenergie $E_{\perp} = 2 \text{ eV}$. Vergleich mit Computersimulationen (schwarze Kurve mit Punkten). Für Details siehe Text.

tisierung der Probe vor der Messung (grau abwärtsgerichtetes Dreieck) nicht modifiziert.

Die Anteile überlebender ${}^3\text{He}^+$ -Ionen steigen mit der Temperatur von etwa 7×10^{-4} auf etwa 9×10^{-4} leicht an. Dieser Anstieg mit steigender Temperatur, d. h. fallender Spinpolarisation P_S , kann nicht durch Spinblockierungseffekte beschrieben werden, da diese eine Reduktion der Ionenanteile mit steigender Temperatur mit einem Minimum für $T > T_C$ vorhersagen (siehe vorhergehenden Abschnitt). Des Weiteren ist die Variation der Ladungsanteile so klein, dass die Spinpolarisation der eingefangenen Elektronen kaum mehr als einige Prozent betragen kann. Der Anstieg der Ladungsanteile ist auf thermische Schwingungen der Targetatome zurückzuführen. Diese führen zu einer kleinen Erhöhung der Abstände der dichtesten Annäherung an die Oberfläche mit steigender Temperatur (bzw. Schwingungsamplitude der Targetatome). Da die AN-Rate mit dem Abstand zur Oberfläche abfällt, steigt die Überlebenswahrscheinlichkeit der Ionen mit der Temperatur an.

Die schwarze durchgezogene Kurve mit schwarzen Punkten zeigt Resultate entsprechender dreidimensionaler Computersimulationen (siehe Abhängen ist sind diese Effekte hier nicht von Bedeutung.

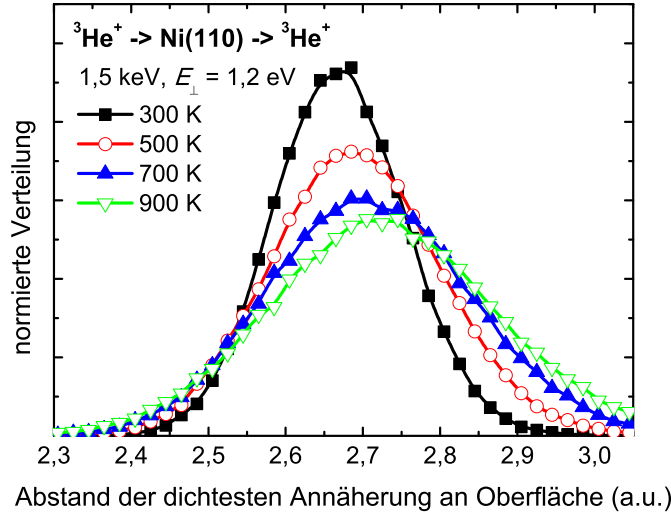


Abbildung 9.3: Normierte Verteilungen der Abstände dichtester Annäherung von ${}^3\text{He}^+$ mit Strahlenergie $E = 1,5$ keV und Senkrechtenergie $E_{\perp} = 1,2$ eV an Ni(110) für verschiedene Targettemperaturen. Schwarze Kurve mit vollen Quadraten: $T = 300$ K, rote Kurve mit offenen Kreisen: $T = 500$ K, blaue Kurve mit vollen aufwärtsgerichteten Dreiecken: $T = 700$ K, grüne Kurve mit offenen abwärtsgerichteten Dreiecken: $T = 900$ K. Ionen werden in Simulation nicht neutralisiert, da Überlebenswahrscheinlichkeit durch Integration der AN-Rate entlang Ionentrajektorie bestimmt wird. Für Details siehe Text.

schnitt 7.3), die die Daten gut reproduzieren. Für die Wechselwirkung von He^0 -Atomen mit den Targetatomen wird das OCB-Potential verwendet. Da keine detaillierten theoretischen Rechnungen zur Wechselwirkung von He mit Ni(110) vorliegen, wurde die He-1s-Grundzustandsenergieverschiebung für He-Al als Funktion des Abstands zum dichtesten Targetatom verwendet und das He^+ -Oberflächen-Wechselwirkungspotential nach Gleichung (7.2) konstruiert. Des Weiteren wird die AN-Rate für He^+ -Al(110) für die laterale hollow Position verwendet und um einen Faktor 1,6 erhöht, um die experimentellen Anteile überlebender Ionen korrekt wiederzugeben.³ Die thermischen Schwingungen wurden im Hochtemperatur-Limes des Debye-Modells ohne Korrelationen implementiert (siehe Abschnitt 3.3).

Abbildung 9.3 zeigt simulierte normierte Verteilungen der Abstände der dichtesten Annäherung an eine Ni(110)-Oberfläche z_{\min} für die Streuung von ${}^3\text{He}^+$ -Ionen mit $E = 1,5$ keV und $E_{\perp} = 1,2$ eV für verschiedene Targettemperaturen. Hierfür wurde die Neutralisationsrate ausgeschaltet, da sich die Anteile überlebender Ionen durch Integration der AN-Rate entlang von

³Eine Diskussion der absoluten Größenordnung der AN-Rate für He^+ -Ni(110) wurde von Prof. R. C. Monreal (Madrid) in Referenz [100] vorgestellt. Die Erhöhung der AN-Rate für He^+ -Ni(110) gegenüber Al(110) um 60% ist auf Beiträge von d -Elektronen zurückzuführen.

Ionentrajektorien ergeben. Die wahrscheinlichsten Abstände der dichtesten Annäherung verschieben sich bei steigender Temperatur von etwa 2,65 a.u. bei $T = 300$ K zu etwa 2,75 a.u. bei $T = 900$ K. Mit steigender Temperatur werden die Ionen weiter vor der Oberfläche reflektiert, wodurch die Überlebenswahrscheinlichkeit erhöht wird. Wie in Abbildung 9.2 gezeigt, wird der Effekt der Spinpolarisation hierdurch komplett überdeckt, sodass diese nur einige Prozent betragen kann.

Neben Daten zur Neutralisation von $^3\text{He}^+$ sind in Abbildung 9.2 $^3\text{He}^+$ -Anteile für die Streuung von 2 keV $^3\text{He}^{2+}$ an Ni(110) mit $E_{\perp} = 1,2$ eV gezeigt (volle schwarze Quadrate; graue Karos: Oberfläche vor der Messung magnetisiert). Aufgrund des komplexeren Neutralisationsszenarios sind die Ladungsanteile für die Streuung von He^{2+} gegenüber denen für die Streuung von He^+ erhöht (siehe auch Abschnitt 7.1). Zur Neutralisation von He^{2+} müssen zwei Elektronen eingefangen werden, wobei Verzögerungen bei der Population des He^+ Grundzustands auftreten, der den Anfangszustand der Neutralisation von He^+ darstellt. Die Ladungsanteile zeigen einen ähnlichen Anstieg mit der Targettemperatur wie er bereits für die Neutralisation von He^+ beobachtet wurde. Die Magnetisierung hat also auch für den Einfang von zwei Elektronen in den Singulett-Grundzustand von He keinen messbaren Einfluss auf die Ladungsanteile.

Die Unterdrückung der AN durch den Einfang von spinpolarisierten Elektronen ist für den Teil der Trajektorie im Bereich einiger a.u. vor der Oberfläche relevant wo der Ladungstransfer stattfindet. Im Regime der streifenden Streuung betragen die Trajektorienlängen in diesem Abstandsbe-
reich bis zu einige 100 a.u. Die hier vorgestellten experimentellen Ergebnisse schließen eine hohe magnetische Ordnung auf dieser oder einer größeren Längenskala für den Vakuumbereich einige a.u. vor einer Ni(110)-Oberfläche aus. Da die eingefangenen Elektronen aus dem gesamten Energiebereich des Leitungsbandes stammen können, betrifft dies die über das Leitungsband vor der Oberfläche gemittelte Spinpolarisation der Oberfläche. Dieses experimentelle Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit theoretischen Rechnungen (siehe Abschnitt 3.2.3) und anderen Experimenten [3, 61, 327–329] steht aber im Widerspruch zu Experimenten von Rau *et al.* und Unipan *et al.* [56, 57, 324–326]. Für Fe(110) treten höhere Spinpolarisationen im Bulk von etwa 30% auf, die im Vakuumbereich auf etwa 4% abfallen (siehe Abschnitt 3.2.3). Eine Spinpolarisation von etwa 30% wäre mit der hier vorgestellten Methode nachweisbar, während dies für eine Spinpolarisation von 4% nicht der Fall wäre. Aufgrund der Beiträge der stark spinpolarisierten lokalisierten *d*-Elektronen zur AN-Rate (siehe obige Fußnote) könnten Spinblockierungseffekte für He^+ -Fe(110) nachweisbar sein.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zusätzlich zu den Messungen am reinen Ni(110) Experimente zur Neutralisation von He^+ -Ionen an p(2×1)- und p(3×1)-Sauerstoff-Überstrukturen [138] auf Ni(110) durchgeführt. Dabei wurden keine überlebenden Ionen beobachtet, was auf das schwächere

Wechselwirkungspotential und die damit verbundene dichtere Annäherung der Ionen an die Oberfläche im Vergleich zu Ni(110) zurückgeführt werden kann. Die AN-Rate scheint dabei an den O-bedeckten Oberflächen nicht hinreichend stark reduziert zu sein, um den Effekt des Wechselwirkungspotentials zu kompensieren. Dies sei hier nur als Nebenbemerkung erwähnt, soll aber nicht im Detail diskutiert werden.

Im Teil III der Dissertation werden weitere Untersuchungen zur Wechselwirkung von He-Ionen mit ferromagnetischen Oberflächen und Sauerstoff-Überstrukturen vorgestellt. Da diese nicht auf Anteilen überlebender Ionen beruhen, werden sie in einem getrennten Teil diskutiert.

Kapitel 10

He - Al(111): Ionisation

In diesem Kapitel werden experimentelle Daten und Simulationen zur kinematischen Schwelle der Ionisation von ${}^4\text{He}^0$ -Atomen bei streifender Streuung an Al(111) vorgestellt. Das Wechselwirkungsszenario an der Schwelle zur Ionisation wurde bereits in den Abschnitten 6.1 und 6.2 eingeführt. Während einlaufende He^0 -Atome im Energiebereich $E \lesssim 3$ keV praktisch nicht ionisiert werden, treten mit steigender Energie E zunehmend Anteile von Ionen im gestreuten Strahl auf. Die theoretische Beschreibung der experimentellen Daten zur Ionisationsschwelle wurde in Zusammenarbeit mit Dr. D. Valdés und Prof. R. C. Monreal (Madrid) entwickelt, die in diesem Rahmen Ladungstransferraten für den Prozess der Auger-Ionisation erstmalig quantitativ mittels DFT berechnet haben. In dieser Arbeit werden nur die Ergebnisse dieser Rechnungen vorgestellt. Für weitere Details bezüglich der theoretischen Ansätze wird auf die Dissertation von Dr. D. Valdés [311] und die gemeinsamen Publikationen [98, 101] verwiesen. Im Folgenden werden zunächst die experimentellen Daten gezeigt. Im Anschluss werden theoretische AI-Raten vorgestellt. Schließlich folgt ein Vergleich der experimentellen Daten mit Simulationen auf Basis von Auger und resonanten Ladungstransferraten und eine Diskussion der Ergebnisse. In einem Ausblick werden Daten zur Ionisation von Ne^0 -Atomen an Al(111) vorgestellt.

10.1 Experimentelle Daten

Abbildung 10.1 zeigt ${}^4\text{He}^+$ -Anteile als Funktion der Strahlenergie E für die Streuung von ${}^4\text{He}^0$ -Atomen unter den angegebenen polaren Einfallswinkeln Φ_{ein} an Al(111). Die Ionenanteile im gestreuten Strahl steigen im Energiebereich 4–10 keV von einigen 10^{-4} (siehe Abbildung 6.2) um etwa zwei Größenordnungen auf Prozentniveau an. Des Weiteren steigen die Ionenanteile mit dem Einfallswinkel.

In Abbildung 10.2 sind polare Winkelverteilungen (polarer Ausfallswinkel Φ_{aus}) für auslaufende ${}^4\text{He}^0$ -Atome (offene schwarze Kreise) und ${}^4\text{He}^+$ -

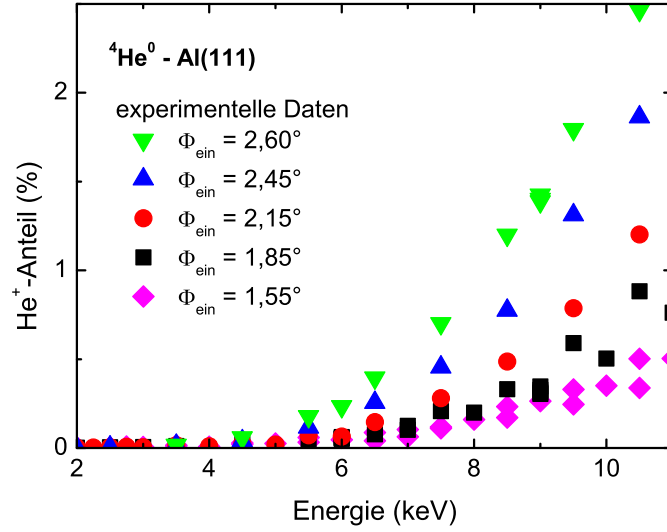


Abbildung 10.1: $^4\text{He}^+$ -Anteile als Funktion der Strahlenergie E für Streuung von $^4\text{He}^0$ -Atomen an Al(111) unter angegebenen polaren Einfallswinkeln Φ_{ein} .

Ionen (volle rote Kreise) für die Streuung von $^4\text{He}^0$ -Atomen mit $E = 7,5$ keV unter verschiedenen Einfallswinkeln Φ_{ein} an Al(111) gezeigt. Die Maxima der Verteilungen sind auf die Höhe eins normiert. Die Winkelverteilungen für auslaufende Ionen sind gegenüber denen für auslaufende Atome zu größeren Ausfallswinkeln hin verschoben. Im Rahmen der klassischen Bildladungswechselwirkung würde man erwarten, dass die Winkelverteilungen für auslaufende Ionen aufgrund deren Anziehung zur Oberfläche zu kleineren Ausfallswinkeln hin verschoben sind. Die Verschiebungen der Winkelverteilungen können allerdings auch nicht durch einen repulsiven Beitrag der Niveaushiftung zum Wechselwirkungspotential der Ionen mit der Oberfläche erklärt werden, da Erhöhungen der auslaufenden Senkrechterenergie von bis zu etwa 15 eV auftreten. Dieser Wert ist zu groß, um durch den Beitrag der Niveaushiftung zum Potential $V_{\text{He}^+}(\vec{r})$ erklärt werden zu können (siehe Abschnitt 4.4 und Kapitel 7). Deshalb muss die Ursache der Verschiebungen der Winkelverteilungen im Produktionsmechanismus der Ionen und in der vom Ausfallswinkel abhängigen Überlebenswahrscheinlichkeit für die auslaufende Trajektorie begründet liegen.

10.2 Theoretisches Modell

Die theoretische Simulation der experimentellen Daten erfolgt mit dem im Abschnitt 7.3 beschriebenen Computerprogramm, wobei hier zusätzlich zur

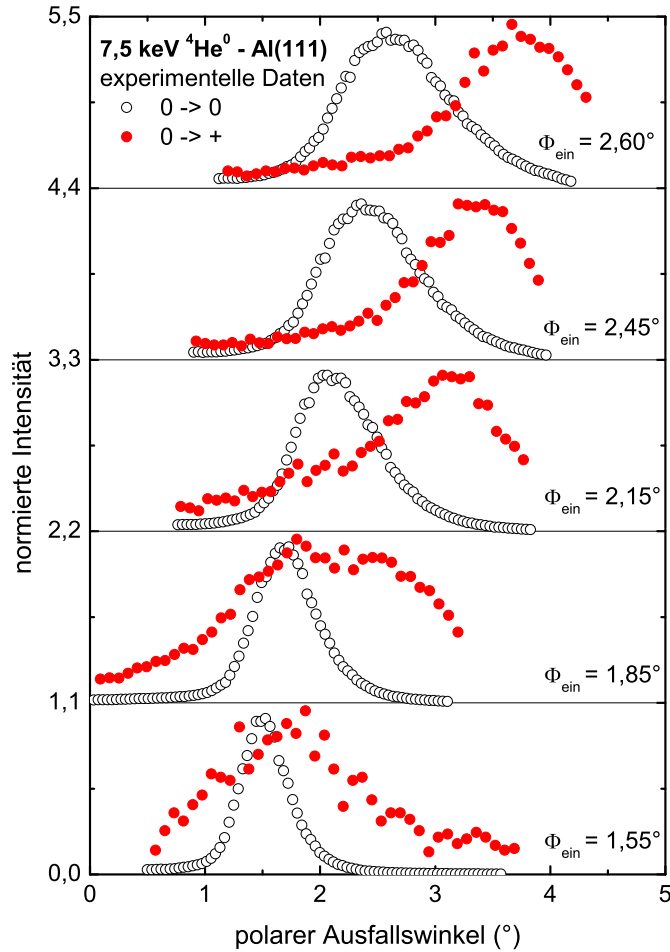


Abbildung 10.2: Polare Winkelverteilungen (polarer Ausfallswinkel Φ_{aus}) für auslaufende $^4\text{He}^0$ -Atome („0“, offene schwarze Kreise) und $^4\text{He}^+$ -Ionen („+“, volle rote Kreise) für Streuung von $^4\text{He}^0$ -Atomen mit $E = 7,5$ keV unter angegebenen Einfallswinkeln Φ_{ein} an Al(111). Maxima der Verteilungen auf Höhe eins normiert. Daten für verschiedene Φ_{ein} der Übersichtlichkeit halber um Vielfache von 1,1 vertikal versetzt.

AN¹ mit AI, RN und RI weitere Ladungstransfermechanismen berücksichtigt werden. Im Folgenden werden zunächst die theoretischen AI-Raten vorgestellt. Da sich bei der Analyse der Daten herausstellen wird, dass die Ionisation in einem Regime stattfindet (harte Stöße mit Targetatomen)², in dem resonante Prozesse nicht ausgeschlossen werden können, werden auch resonante Ladungstransferraten berechnet.

¹Aufgrund der besseren Übereinstimmung mit den Anteilen überlebender He^+ -Ionen wird die AN-Rate für die hollow Position in diesem Kapitel verwendet.

²Im Bereich harter Stöße mit Targetatomen werden 100 statt 25 Runge-Kutta-Integrationsschritte vierter Ordnung pro 1 a.u. Flugstrecke verwendet.

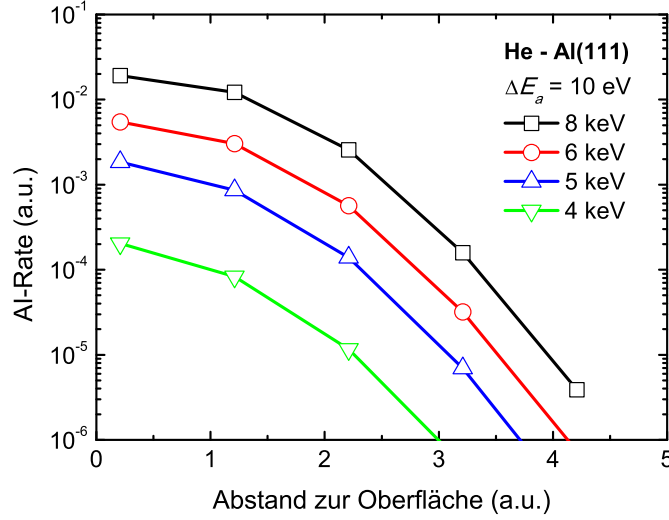


Abbildung 10.3: AI-Rate als Funktion des Abstands z_a von ${}^4\text{He}^0$ zur obersten Atomlage von Al(111) für He-1s-Niveaushiftung von 10 eV und angegebene Energien.

10.2.1 Auger-Ionisations-Raten

In diesem Abschnitt werden mittels DFT im Rahmen des Jellium-Modells berechnete Auger-Ionisationsraten vorgestellt. Für Details zu den Rechnungen wird auf die Dissertation von Dr. D. Valdés [311] und die gemeinsamen Publikationen [98, 101] verwiesen. Die AI-Raten hängen von der Strahlenergie E (Parallelgeschwindigkeit), von der He-1s-Niveaushiftung ΔE_{1s} und vom Abstand z_a zur Oberfläche ab.

In Abbildung 10.3 sind AI-Raten als Funktion des Abstands eines ${}^4\text{He}^0$ -Atoms zur Oberfläche mit einer Niveaushiftung von 10 eV für verschiedene Strahlenergien E im Bereich 4–8 keV gezeigt. Da sich der verfügbare Phasenraum mit der Energie vergrößert, steigen die AI-Raten mit der Energie stark an. AI-Raten für einen festen Abstand $z_a = 1,21$ a.u. des ${}^4\text{He}^0$ -Atoms als Funktion der Niveaushiftung sind für verschiedene Energien $E = 4$ –8 keV in Abbildung 10.4 gezeigt. Die AI-Raten steigen ebenfalls im Wesentlichen auf Basis von Phasenraumargumenten mit steigender Niveaushiftung exponentiell an. In Abbildung 10.5 sind AI-Raten für die Ionisation von ${}^4\text{He}^0$ als Funktion der Projektilenergie E für zwei verschiedene Niveaushiftungen und Abstände zur Oberfläche gezeigt. Die AI-Raten weisen keine Schwelle sondern einen kontinuierlichen Anstieg mit der Projektilenergie auf. Die direkte Abstandsabhängigkeit der AI-Rate ist schwach im Vergleich zur durch die Abhängigkeit der AI-Rate von der (in der Nähe der Oberfläche stark abstandsabhängigen) Niveaushiftung induzierten indirekten Abstandsabhängigkeit (siehe Abbildung 10.7). Die AI-Raten für ${}^4\text{He}^0$ -Projekte mit $E \sim 8$ keV können im Bereich hinreichend großer Ni-

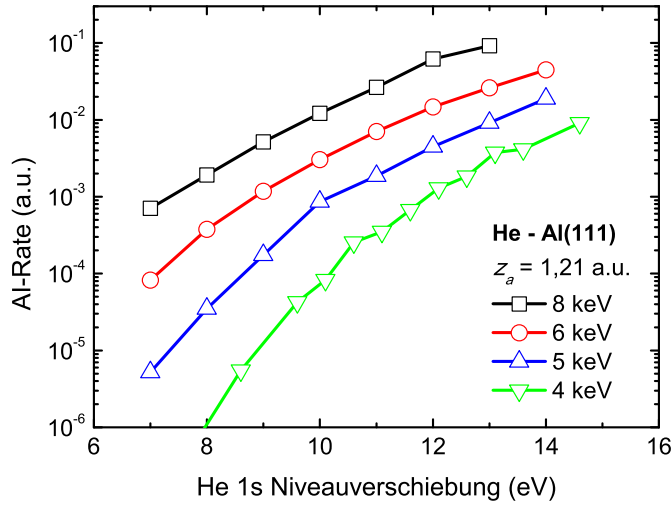


Abbildung 10.4: Al-Rate für ${}^4\text{He}^0$ mit angegebenen Energien $E = 4\text{--}8$ keV im Abstand $z_a = 1,21$ a.u. vor Al(111) als Funktion der Niveauverschiebung.

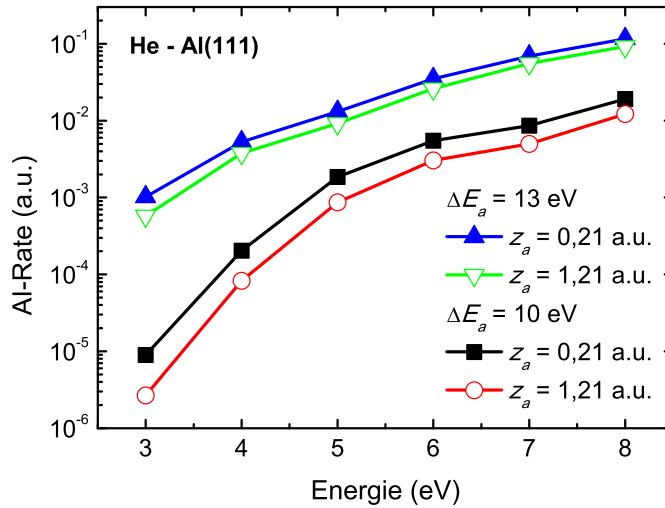


Abbildung 10.5: Al-Rate als Funktion der Energie E für ${}^4\text{He}^0$ im Abstand $z_a = 0,21$ a.u. und $z_a = 1,21$ a.u. zur Oberfläche mit Niveauverschiebungen $\Delta E_a = 10$ eV und $\Delta E_a = 13$ eV.

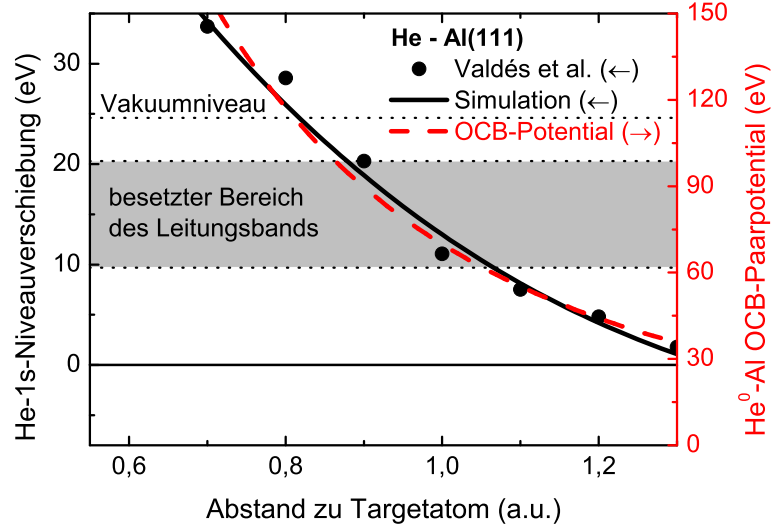


Abbildung 10.6: He-1s-Niveaushiftung (schwarze Kreise: Rechnung von Valdés *et al.* [84], schwarze durchgezogene Kurve: im Simulationsprogramm verwendete Interpolation, linke Achse) und He⁰-Al-OCB-Paarpotential (rote gestrichelte Kurve, rechte Achse) als Funktion des Abstands zum nächsten Targetatom im hier relevanten Abstandsbereich nahe der Oberfläche. Bereich des besetzten Teils des Al-Leitungsbandes und Vakuumniveau sind markiert.

veaushiftungen $\Delta E_{1s} > 10$ eV, die allerdings noch zu klein für eine resonante Ionisation sind, etwa eine Größenordnung größer als AN-Raten im gleichen Abstandsbereich (~ 1 a.u. zum nächsten Targetatom) werden (vergleiche Abbildung 7.11). Dadurch werden He⁰-Atome an der Oberfläche effizient ionisiert.

Bei den Studien zur AN von He⁺-Ionen an Al-Oberflächen wurde beobachtet, dass die Anteile überlebender Ionen besser durch LCAO- als durch Jellium-Raten beschrieben werden. Für die Beschreibung der AN von He⁺-Ionen auf der auslaufenden Trajektorie werden deshalb hier ebenfalls LCAO-AN-Raten verwendet, während die AI-Raten im Jellium-Modell berechnet wurden. Die AI-Raten müssen aus Konsistenzgründen entsprechend modifiziert werden. Da die wesentlichen Unterschiede zwischen Jellium- und LCAO-Raten der AN auf Orthogonalisierungseffekte zurückzuführen sind, können die Jellium-AI-Raten durch Multiplikation mit dem abstandsabhängigen Quotienten aus LCAO-AN-Rate und Jellium-AN-Rate korrigiert und damit näherungsweise in LCAO-AI-Raten umgerechnet werden.

In Abbildung 10.6 sind die He-1s-Niveaushiftung (schwarze Kreise: Rechnung von Valdés *et al.* [84], schwarze durchgezogene Kurve: im Simulationsprogramm verwendete Interpolation, linke Achse) und das He⁰-Al-OCB-Paarpotential (rote gestrichelte Kurve, rechte Achse) als Funktion des Abstands zum nächsten Targetatom im hier relevanten Abstands-

bereich nahe der Oberfläche gezeigt. Der Bereich des besetzten Teils des Al-Leitungsbandes und das Vakuumniveau sind markiert. Im Bereich von Abständen kleiner als etwa 1 a.u. zum nächsten Al-Atom werden Niveauverschiebungen von etwa 10 eV erreicht, die bei Annäherung an die Oberfläche weiter ansteigen. In Abbildung 10.1 wurden experimentelle Daten mit Senkrechtereignen $E_{\perp} \lesssim 10 \text{ keV} \sin^2 2,6^\circ \approx 20 \text{ eV}$ vorgestellt. Das $\text{He}^0\text{-Al-OCB}$ -Paarpotential und auch das Kontinuumpotential (siehe Abbildung 7.12) sind zwar im relevanten Abstandsbereich größer, dennoch treten Abstände der dichtesten Annäherung zu Targetatomen von weniger als 1 a.u. aufgrund der thermischen Auslenkungen der Targetatome und der Energie der Parallelbewegung auf. Solche Stöße lassen sich in einer Channeling-Theorie nicht beschreiben. Deshalb müssen hier erneut dreidimensionale Simulationen durchgeführt werden.

10.2.2 Resonante Ladungstransferraten

Wie in Abbildung 10.6 gezeigt, können in harten Stößen mit Targetatomen Abstände erreicht werden bei denen das He Grundzustandsniveau mit besetzten und auch unbesetzten Zuständen des Leitungsbandes überlappt. Deshalb müssen resonante Ladungstransferprozesse in die Simulationen mit einbezogen werden. Die Modellierung des resonanten Ladungstransfers wird im Folgenden beschrieben. Aufgrund der starken Hybridisierung von He und Al im relevanten Bereich kleiner Abstände würden eigentlich volle zeitabhängige quantentheoretische Berechnungen des Stoßprozesses benötigt. Diese sind jedoch aufgrund der Vielzahl von relevanten Stoßparametern und Strahlenergien aufwendig. Deshalb wurden Raten des resonanten Ladungstransfers semi-klassisch berechnet und mit vollen Quantenrechnungen für senkrechte zentrale Stöße aus Referenz [266, 285] verglichen. Das Modell soll kurz skizziert werden.

Die Breite $\Gamma(E_a, r)$ aufgrund der Wechselwirkung eines atomaren Zustands mit dem Kontinuum von Festkörperzuständen ist durch Gleichung (5.3) gegeben. Nimmt man an, dass die Matrixelemente nur von der Energie abhängen, kann man die Summation über \vec{k} durch eine Integration über die Energie ersetzen. Damit erhält man

$$\Gamma(E_a, r) = 2\pi\rho_{3s}(E_a)|T_{3s}(r)|^2, \quad (10.1)$$

wobei $T_{3s}(r)$ das in einer lokalen Basis berechnete Hoppingmatrixelement mit dem Al 3s-Orbital und r den Abstand zum dichtesten Targetatom bezeichnen. Dieses ist in Referenz [266] angegeben. Das Hoppingmatrixelement mit dem 3pz-Orbital geht für Abstände kleiner 1 a.u. gegen Null. Des Weiteren ist die Besetzung des Orbitals mit 0,15 Elektronen deutlich kleiner als die des 3s-Orbitals mit 0,89 Elektronen. Deswegen kann der Elektronentransfer zwischen dem He Grundzustand und Al 3p-Zuständen im hier relevanten

Bereich kleiner Abstände $r \lesssim 1$ a.u. vernachlässigt werden. Damit ergeben sich die RN und RI Raten zu

$$\begin{aligned}\frac{1}{\tau_{\text{RN}}}(E_a, r) &= g_a^{\text{Einfang}} f_v(E_a) \Gamma(E_a, r) \\ \frac{1}{\tau_{\text{RI}}}(E_a, r) &= g_a^{\text{Verlust}} (1 - f_v(E_a)) \Gamma(E_a, r) ,\end{aligned}$$

wobei $f_v(E_a)$ die Doppler-Fermi-Dirac-Verteilung (siehe Abschnitt 5.2.2, v : Parallelgeschwindigkeit) bezeichnet. g_a^{Einfang} und g_a^{Verlust} sind die spinstatistischen Faktoren für den Einfang ($\text{He}^+ \rightarrow \text{He}^0$) oder Verlust ($\text{He}^0 \rightarrow \text{He}^+$) eines Elektrons (siehe Abschnitt 5.2.3). Die Zustandsdichte $\rho_{3s}(E_a)$ wird als konstant, mit 0,89 Elektronen bis zum Fermi-Niveau aufgefüllt, angenommen. Dieses einfache Modell reproduziert die vollen Quantenrechnungen aus Referenz [266, 285] für senkrechte zentrale Stöße mit Oberflächenatomen inkl. der Abhängigkeit von der Projektilenergie auf fast quantitativem Niveau (hier nicht gezeigt).³ Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die Größenordnung der He^+ -Anteile auch im gegenwärtigen Fall korrekt wiedergegeben wird. Die RN- und RI-Raten werden bis zu einem Abstand von $r = 0,7$ a.u. zum nächsten Al-Targetatom mit konstantem $\rho_{3s}(E_a)$ berechnet und für kleinere Abstände gesättigt. Der Grund hierfür ist, dass die Zustandsdichte der $3s$ - und $3p$ -Zustände für die großen Niveaushiftungen $\Delta E_{1s}(r \leq 0,75$ a.u.) Null ist und damit auch die resonanten Raten künstlich auf Null gesetzt werden müssten.⁴ Dieses Verhalten ist nicht realistisch und tritt nicht auf, wenn höhere Al-Zustände in der Theorie berücksichtigt würden oder das Leitungsband im Rahmen eines Jellium-Modells beschrieben würde.

10.2.3 Vergleich von AI-, RI- und RN-Raten

Die AI-, RI- und RN-Raten wurden für ein Gewicht von eins für das $\text{He} 1s$ -Niveau im promovierten Molekülorbital berechnet. Im relevanten Abstandsbereich zum dichtesten Al-Atom von 1,1–0,5 a.u. beträgt das Gewicht 0,8–0,6. Die AI-, RI- und RN-Raten müssen deshalb um diesen Faktor verringert werden [266, 285]. In den AN-Raten ist diese Korrektur bereits enthalten. Abbildung 10.7 zeigt entsprechend korrigierte in den Simulationen verwendete AI- (durchgezogene schwarze Kurven, LCAO), RI- (gestrichelte rote Kurven) und RN-Raten (gepunktete blaue Kurven) als Funktion des Abstands für die on-top Position vor einem nicht thermisch ausgelenkten Al-

³Hierbei werden spinstatistischen Faktoren $g_a^{\text{Einfang}} = g_a^{\text{Verlust}} = 1$ zum korrekten Vergleich mit den spinlosen Quantenrechnungen verwendet.

⁴Die volle Quantenrechnung beinhaltet dieses Artefakt. Nichtsdestotrotz belegt der Vergleich des einfachen Modells (ohne Sättigung der Raten für $r \leq 0,75$ a.u. für diesen direkten Vergleich) mit der für $r > 0,75$ a.u. korrekten Quantenrechnung die Qualität des hier verwendeten Modells.

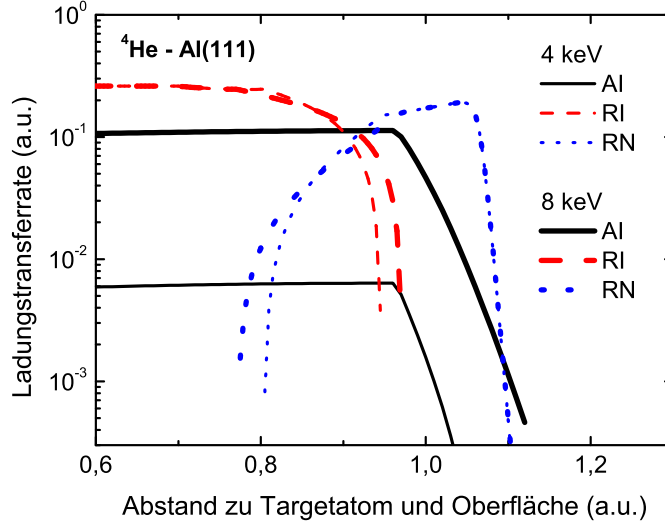


Abbildung 10.7: AI- (durchgezogene schwarze Kurven, LCAO), RI- (gestrichelte rote Kurven) und RN-Raten (gepunktete blaue Kurven) als Funktion des Abstands für on-top Position vor nicht thermisch ausgelenkten Al(111)-Targetatom für ${}^4\text{He}$ mit $E = 4$ keV (dünne Kurven) und $E = 8$ keV (dicke Kurven).

Targetatom⁵ für ${}^4\text{He}$ mit $E = 4$ keV (dünne Kurven) und $E = 8$ keV (dicke Kurven). Die ausgeprägten Abstandsabhängigkeiten der Ladungstransferraten werden durch die Niveaushiftung dominiert. Die AI-Raten wurden für Niveaushiftungen $\Delta E_a \geq 15$ eV in der Mitte des besetzten Teils des Leitungsbandes gesättigt, da für größere Niveaushiftungen eine Dominanz von resonanten Eielektronentransferprozessen erwartet wird, da diese i. Allg. effizienter als Auger-Übergänge sind.⁶ Dies ist im Prinzip hier nicht weiter relevant, da die gesättigte resonante Ionisationsrate groß genug ist, um die Ionisation praktisch aller Atome, die Abstände kleiner als 0,75 a.u. zu einem AI-Atom erreichen, sicherzustellen (siehe unten).

Während die RI-Rate zwar für kleine Abstände größer als die AI-Rate ist, so fällt sie doch im Abstandsbereich, in dem die Niveaushiftung die Fermi-Kante durchläuft, schnell ab. Dieser Abfall hängt von der „Aufweichung“ der Fermi-Kante aufgrund der Parallelbewegung ab (Doppler-Fermi-Dirac-Verteilung). Im Gegensatz zur AI-Rate hat die Projektilenergie kaum einen Einfluss auf die Größe der resonanten Ladungstransferraten. Da

⁵Die AI-Rate hängt vom Abstand zum nächsten Targetatom r und im Vergleich dazu relativ schwach vom Abstand zur obersten Atomlage der Oberfläche z_a ab. Für die gewählte Situation fallen diese Abstände zusammen.

⁶Ein weiterer Grund war, dass zunächst keine theoretischen Rechnungen für größere Niveaushiftungen vorlagen. Inzwischen ist dies der Fall, wobei sich für höhere Niveaushiftungen im Rahmen der Theorie AI-Raten von bis zu 1 a.u. ergeben. Die Lebensdauer verbreiterung des He-Grundzustands würde dabei die Dimensionen des Al-Leitungsbandes übertreffen und die Theorie würde zusammenbrechen.

die AI-Raten nicht auf den Bereich von Niveauverschiebungen oberhalb des Fermi-Niveaus beschränkt sind, fallen sie langsamer mit dem Abstand zu einem Targetatom ab und ragen weiter zu größeren Abständen hinaus. Dadurch können Projektile in weniger harten Stößen als im Fall der RI ionisiert werden. Ein Vergleich mit den experimentellen Daten erfolgt im nächsten Abschnitt.

10.3 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse der dreidimensionalen Monte-Carlo Simulationen mit den experimentellen Daten verglichen und diskutiert. Dabei werden zunächst Analysen auf Basis der Auger-Mechanismen AI und AN vorgestellt. Die Rolle von resonanten Prozessen, des Wechselwirkungspotentials sowie der Gitterschwingungen werden im Anschluss erörtert.

10.3.1 Auger-Prozesse

Abbildung 10.8 (a) zeigt einen Vergleich der experimentell bestimmten $^4\text{He}^+$ -Anteile (volle Symbole) als Funktion der Strahlenergie E für die Streuung von $^4\text{He}^0$ an Al(111) unter den angegebenen Einfallswinkeln mit Simulationen auf Basis der AN- und AI-Raten (Kurven mit offenen Symbolen) ohne Berücksichtigung von resonanten Prozessen. In den Simulationen erreichen die Projektile hinreichend kleine Abstände zu thermisch ausgelenkten Targetatomen mit hinreichend großen Niveauverschiebungen zur effizienten Ionisation durch die AI. Der experimentell beobachtete Anstieg der Ionenanteile mit der Energie und dem Einfallswinkel wird von den Simulationen auf quantitativem Niveau reproduziert, wobei die größten Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment für große Energien und Einfallswinkel beobachtet werden. Als Ursache hierfür kommen Schwächen des verwendeten Wechselwirkungspotentials, der Gitterschwingungen, der Niveauverschiebung nahe der Oberfläche oder der Ladungstransferraten in Frage. Das Wechselwirkungspotential und die Gitterschwingungen bestimmen die Anzahl der Projektile, die hinreichend kleine Abstände zu Targetatomen für die Ionisation erreichen. Die Effizienz der Ionisation hängt wiederum von der Niveauverschiebung und von den Ionisationsraten ab. Eine weitere Unsicherheit stellen die AN-Raten dar, die aufgrund von bisher nicht vermeidbaren Approximationen nur auf etwa 20% genau berechnet werden können (siehe Kapitel 6 und 7). Bei den Analysen von Anteilen überlebender Projektile wurde in Kapitel 7 gezeigt, dass die AN-Raten für die hollow Position von Al(111) um einen Faktor 1,2 erhöht werden müssen, um eine perfekte Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Ionen-Überlebenswahrscheinlichkeiten zu erreichen. Simulationen zur Ionisation von einlaufenden $^4\text{He}^0$ -Atomen auf Basis einer um einen Faktor 1,2 erhöhte AN-Rate sind in Abbildung 10.8

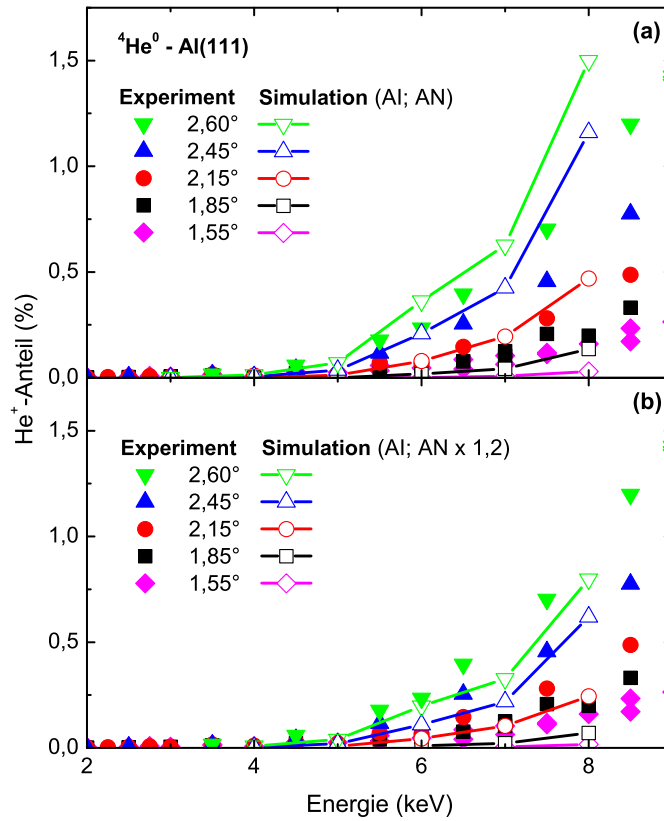


Abbildung 10.8: He^+ -Anteile für Streuung von $^4\text{He}^0$ an $\text{Al}(111)$ für angegebene Einfallswinkel Φ_{ein} als Funktion der Energie E . Volle Symbole: experimentelle Daten, offene Symbole mit Kurven: Resultate von Simulationen auf Basis von AI und den originalen AN- (Bild a) sowie um einen Faktor 1,2 erhöhten AN-Raten (Bild b).

(b) gezeigt, wobei sich eine verbesserte Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt.

Die Abweichungen der experimentellen Daten und Simulationen für die beiden kleinsten Einfallswinkel sind Oberflächendefekten zuzuschreiben. Der Einfluss von Oberflächendefekten auf die Ladungsanteile sollte für lange Trajektorien (kleine Einfallswinkel, d. h. hohe Wahrscheinlichkeit, einen Oberflächendefekt zu treffen) und niedrige Ionisationswahrscheinlichkeiten für die ideale Fläche (schwaches „echtes“ Signal für kleine Einfallswinkel) steigen. Deshalb kann der Anstieg der Ladungsanteile mit dem Einfallswinkel nicht auf Oberflächendefekte zurückgeführt werden. Zur Erklärung der Daten für den kleinsten Einfallswinkel $\Phi_{\text{ein}} = 1,55^\circ$ müssen nur einige wenige Prozent der einlaufenden He^0 -Atome an einem Defekt ionisiert werden. Bedenkt man die typische Längenskala der Trajektorien nahe des Umkehrpunktes von etwa $2 \times 1 \text{ a.u.} \times \sin 1,55^\circ \approx 70 \text{ a.u.}$, so ist dies keinesfalls im Widerspruch zu

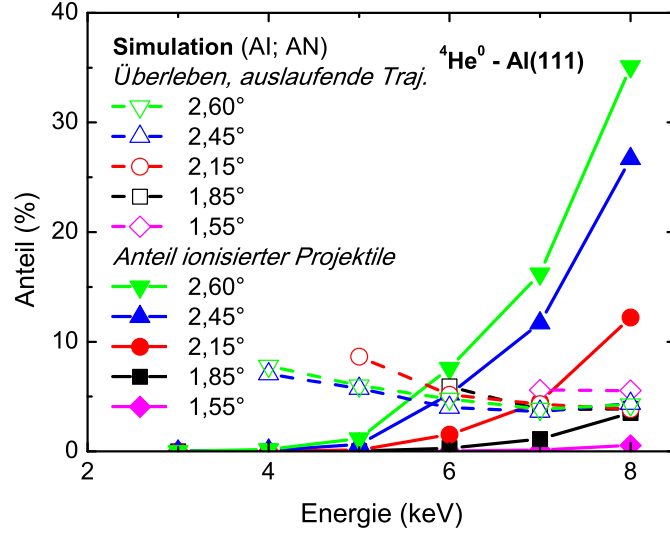


Abbildung 10.9: Volle Symbole mit durchgezogenen Kurven: Anteile $P_{\text{ionisiert}}$ von ursprünglich neutralen Projektile, die mindestens einmal ionisiert wurden. Offene Symbole mit gestrichelten Kurven: Anteile $P_{\text{AN}}^{+, \text{aus}}$ von ionisierten Projektile, die nicht auf auslaufender Trajektorie neutralisiert werden. Darstellung der Größen als Funktion der Energie E für angegebene Einfallswinkel Φ_{ein} . Rechnung auf Basis von AI- und originaler AN-Rate.

einer sehr guten Qualität der Al(111)-Oberfläche. Des Weiteren können Kollisionen mit Oberflächendefekten anhand von charakteristischen Verbreiterungen der Winkelverteilungen auslaufender Ionen identifiziert werden (siehe Abschnitt 3.1.2). Solche werden für $\Phi_{\text{ein}} = 1,55^\circ$ und für etwa die Hälfte der bei $\Phi_{\text{ein}} = 1,85^\circ$ produzierten Ionen aber nicht für die größeren Einfallswinkel beobachtet. Während ein relevanter Einfluss von Oberflächendefekten auf die He^+ -Anteile für die beiden kleinsten Einfallswinkel $\Phi_{\text{ein}} = 1,55^\circ$ und $\Phi_{\text{ein}} = 1,85^\circ$ wahrscheinlich ist, kann ein solcher für die drei größten Einfallswinkel $\Phi_{\text{ein}} \geq 2,15^\circ$ ausgeschlossen werden (siehe auch Diskussion der Winkelverteilungen unten).

Zum besseren Verständnis des Ionisationsprozesses können in den Simulationen Anteile $P_{\text{ionisiert}}$ von Projektile bestimmt werden, die mindestens einmal entlang der Trajektorie ionisiert wurden. Die Ionen, die dann zusätzlich die AN auf der auslaufenden Trajektorie überleben, bestimmen die He^+ -Anteile P^+ im gestreuten Strahl. $P_{\text{AN}}^{+, \text{aus}} \approx \frac{P^+}{P_{\text{ionisiert}}}$ entspricht der mittleren Überlebenswahrscheinlichkeit entlang der Trajektorien der auslaufenden ionisierten Projektile (siehe Gleichung (10.2)). Auf Basis der in Abbildung 10.8 (a) verwendeten Auger-Raten berechnete $P_{\text{ionisiert}}$ (volle Symbole mit durchgezogenen Kurven) und $P_{\text{AN}}^{+, \text{aus}}$ (offene Symbole mit gestrichelten Kurven) sind in Abbildung 10.9 als Funktion der Energie für die im Experiment verwendeten Einfallswinkel dargestellt. Die Effizienz der AI kann in dieser

Abbildung direkt abgelesen werden. Die Ionisationswahrscheinlichkeit steigt mit der Energie und dem Einfallswinkel auf bis zu 35% an. Die AI ist somit ein sehr effizienter Ionisationsmechanismus. Die Überlebenswahrscheinlichkeit für die AN beträgt einige Prozent und reduziert die Ionenanteile auf Prozentniveau im auslaufenden Strahl. $P_{\text{AN}}^{+, \text{aus}}$ kann wie folgt berechnet werden (siehe Gleichung (6.1)):

$$P_{\text{AN}}^{+, \text{aus}} = \left\langle \exp \left(- \int_{z_{\text{ion}}}^{\infty} \frac{\Gamma_{\text{AN}}(z) dz}{v_{\perp}(z)} \right) \right\rangle_{\text{Traj.}}, \quad (10.2)$$

wobei $\langle \dots \rangle_{\text{Traj.}}$ die Mittlung über die auslaufenden Trajektorien für an Abständen z_{ion} formierte Ionen mit Senkrechtgeschwindigkeiten $v_{\perp}(z)$ bezeichnet.⁷

In Abbildung 10.10 (a) und (b) sind die gemessene polaren Winkelverteilungen (Bild a) aus Abbildung 10.2 für auslaufende He^0 -Atome (offene schwarze Kreise) und He^+ -Ionen (volle rote Kreise) für die Streuung von $^4\text{He}^0$ an Al(111) mit $E = 7,5$ keV unter den angegebenen Winkeln mit Simulationen auf Basis von AI und AN (Bild b, originale AN-Rate) verglichen. Die Maxima aller Verteilungen sind auf die Höhe eins normiert. Die Verteilungen für auslaufende Ionen sind im Vergleich zu den Verteilungen für auslaufende Atome zur größeren polaren Ausfallswinkeln Φ_{aus} versetzt. In einer ersten Diskussion in Abschnitt 10.1 wurde begründet, dass diese Verschiebungen nicht auf die Niveauverschiebung am Abstand der Umladung zurückgeführt werden können, sondern im Produktionsmechanismus und in der Ionen-Überlebenswahrscheinlichkeit auf der auslaufenden Trajektorie begründet liegen müssen.

Die Winkelverteilungen der auslaufenden Ionen für die beiden kleinsten Einfallswinkel $\Phi_{\text{ein}} = 1,55^\circ$ und $\Phi_{\text{ein}} = 1,85^\circ$ sind relativ breit mit ausgeprägten Ausläufern. Dies ist ein klarer Hinweis auf Streuprozesse an Stufenkanten und anderen Oberflächendefekten (siehe Abschnitt 3.1.2). Die Winkelverteilungen für die drei größten Winkel sind klar definiert und in guter Übereinstimmung mit Trajektorienimulationen. Dies zeigt, dass letztere nicht wesentlich von Oberflächendefekten beeinflusst sind. Für $\Phi_{\text{ein}} > 1,85^\circ$ kann der Einfluss von Oberflächendefekten auf Ionenanteile und Winkelverteilungen folglich vernachlässigt werden (siehe auch obige Diskussion der Ladungsanteile).

Während die Winkelverteilungen der He^0 -Atome (offene schwarze Kreise) in der Simulation korrekt wiedergegeben werden, ist die Übereinstim-

⁷Der leichte Anstieg von $P_{\text{AN}}^{+, \text{aus}}$ hin zu kleineren Energien liegt in der Erhöhung der Abstände der dichtesten Annäherung an die Oberfläche bei Verringerung der Energie (bei $\Phi_{\text{ein}} = \text{konstant}$) und im Ionenproduktionsmechanismus begründet. Im Bereich niedriger Energien können Ionen nur in relativ harten Stößen formiert werden und erfahren dabei einen Impulsübertrag weg von der Oberfläche. Sie verlassen die Oberfläche von einem weiter entfernten Startpunkt z_{min} unter erhöhten Ausfallswinkeln (erhöhte Senkrechtgeschwindigkeit) wodurch die Überlebenswahrscheinlichkeit leicht ansteigt.

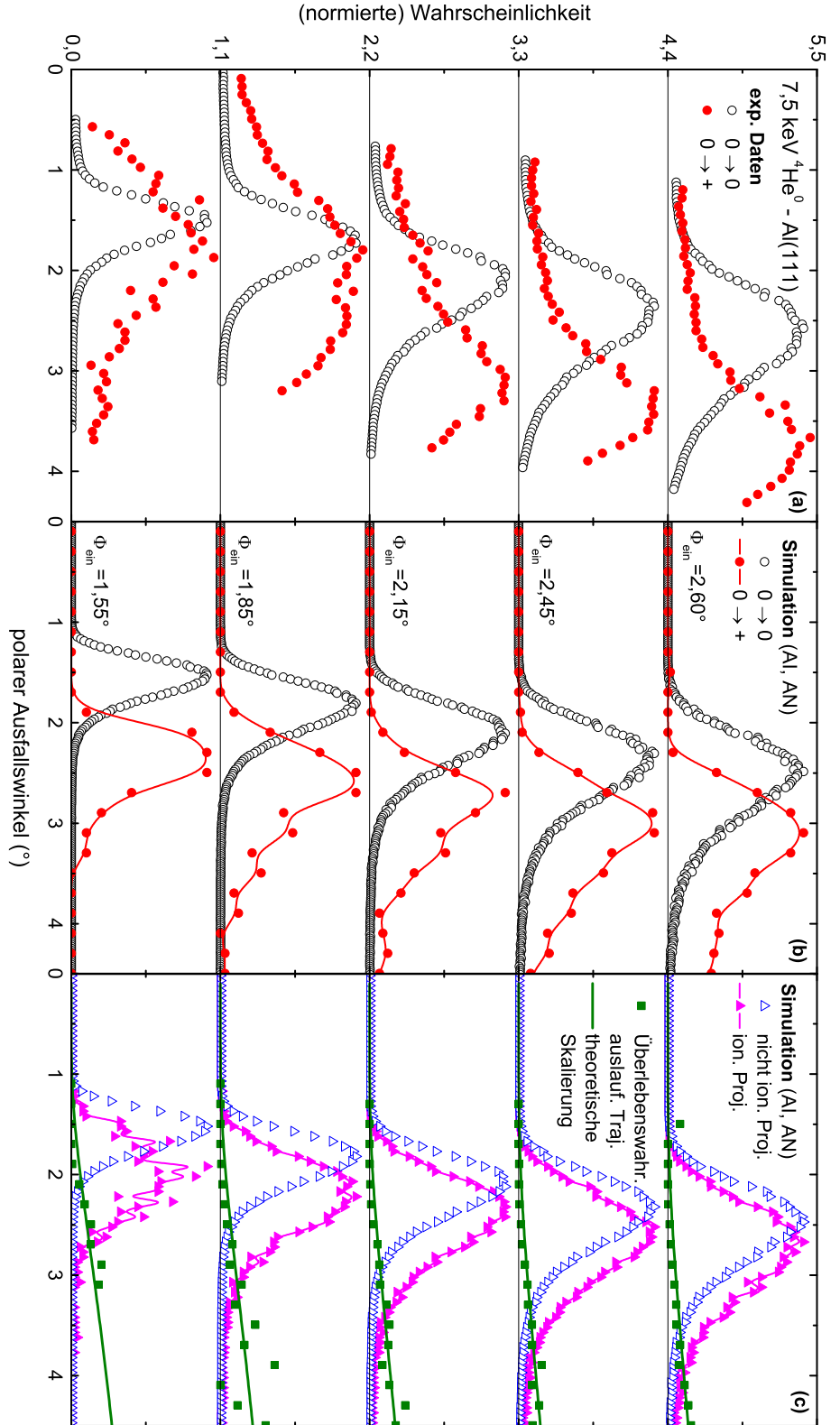


Abbildung 10.10: Bild a: Gemessene polare Winkelverteilungen aus Abbildung 10.2 als Funktion des polaren Ausfallswinkels Φ_{aus} für Streuung von 7,5 keV $^4\text{He}^0$ an Al(111) unter angegebenen Einfallswinkel Φ_{ein} . Offene schwarze Kreise (volle rote Kreise): auslaufende Atome „0“ (Ionen „+“). Bild b: simulierte Winkelverteilungen unter gleichen Bedingungen auf Basis von Al und AN (originale Rate) als Ladungstransfermechanismen. Bild c (gleiche Bedingungen): Normierte Winkelverteilungen für Projektile, die nicht ionisiert wurden (blaue offene Dreiecke) und Projektile, die mindestens einmal ionisiert wurden ($P_{\text{ionisiert}}(\Phi_{\text{aus}})$, volle magentafarbene Dreiecke). Volle grüne Quadrate (grüne Kurve): Überlebenswahrscheinlichkeit $P_{\text{AN}}^{+, \text{aus}}(\Phi_{\text{aus}})$ (theoretische Skalierung nach Gleichung (10.3)) für Ionen auf auslaufender Trajektorie. Alle Verteilungen auf Höhe eins normiert. Daten für verschiedene Φ_{ein} der Übersichtlichkeit halber um Vielfache von 1,1 vertikal versetzt.

mung für auslaufende Ionen (volle rote Kreise mit Kurven) qualitativ gut aber nicht auf quantitativem Niveau. Die Abweichungen im Bereich kleiner Ausfallswinkel werden Oberflächendefekten zugeschrieben. Die Simulationen geben die Verschiebung der Winkelverteilung für auslaufende Ionen zu größeren Winkeln zwar wieder, diese ist jedoch etwas zu klein. Wie bereits im Rahmen der Ladungsanteile diskutiert, können die Abweichungen für größere Einfallswinkel in Defiziten des Wechselwirkungspotentials, der Gitterschwingungen, der Niveauverschiebung oder auch der AI-Raten begründet liegen.

Für ein besseres Verständnis der Ursachen der Winkelverschiebungen sind in Abbildung 10.10 (c) simulierte Winkelverteilungen (Maxima auf eins normiert) für Projektile, die niemals ionisiert wurden (offene blaue Dreiecke) und für Projektile, die mindestens einmal ionisiert wurden ($P_{\text{ionisiert}}(\Phi_{\text{aus}})$, volle magentafarbene Dreiecke) gezeigt. Des Weiteren ist die durch Bildung des Quotienten $P_{\text{AN}}^{+, \text{aus}}(\Phi_{\text{aus}}) = \frac{P^+(\Phi_{\text{aus}})}{P_{\text{ionisiert}}(\Phi_{\text{aus}})}$ berechnete winkelabhängige mittlere Überlebenswahrscheinlichkeit $P_{\text{AN}}^{+, \text{aus}}(\Phi_{\text{aus}})$ gezeigt (volle grüne Quadrate). Da $v_{\perp}(z) \approx v \sin \Phi_{\text{aus}} \approx v \Phi_{\text{aus}}$ (Näherungen: kleine Winkel, große auslaufende Senkrechterenergie im Vergleich zu Wechselwirkungspotential entlang eines Großteils der Trajektorie) ist, gilt näherungsweise nach Gleichung (10.2)

$$P_{\text{AN}}^{+, \text{aus}}(\Phi_{\text{aus}}) \approx \exp\left(-\frac{\alpha}{\Phi_{\text{aus}}}\right), \quad (10.3)$$

wobei α eine Konstante ist. Diese Funktion ist ebenfalls in Abbildung 10.10 (c) gezeigt (grüne Kurve) und belegt, dass die simulierten Überlebenswahrscheinlichkeiten $P_{\text{AN}}^{+, \text{aus}}(\Phi_{\text{aus}})$ dem erwarteten Anstieg mit Φ_{aus} genügen. Die Winkelverteilung für ionisierte Projektile $P_{\text{ionisiert}}(\Phi_{\text{aus}})$ ist aufgrund des Produktionsmechanismus der Ionen in harten Stößen gegenüber der Winkelverteilung für nicht ionisierte Projektile bereits zu größeren Φ_{aus} verschoben. Da $P_{\text{AN}}^{+, \text{aus}}(\Phi_{\text{aus}})$ zusätzlich mit Φ_{aus} ansteigt, ist die Winkelverteilung für auslaufende Ionen, die die AN überleben, gegenüber der Winkelverteilung für auslaufende Atome deutlich zu größeren Winkeln verschoben. In diesem Sinne ist die Verschiebung der Winkelverteilungen ein klares Indiz für die Produktion der Ionen nahe der Oberfläche in harten Stößen mit thermisch ausgelenkten Oberflächenatomen. Dabei ergeben sich typische Zeitskalen für den Ionisationsprozess von $t_{\text{ion}} = \frac{\Delta s}{v} \sim \frac{0,5}{0,3}$ a.u. ≈ 50 as.

Abbildung 10.11 (a) zeigt simulierte Verteilungen (Prozesse: AI, AN) als Funktion des minimalen Abstands zu einem Targetatom für Projektile, die nicht ionisiert wurden (offene blaue Dreiecke) und für Projektile, die mindestens einmal ionisiert wurden (volle magentafarbene Dreiecke) sowie für alle detektierten Projektile (durchgezogene schwarze Kurve). Die Verteilung für alle Projektile ist auf die Höhe eins normiert. Die Normierung der anderen Verteilungen erfolgt mit dem selben Faktor, sodass Anteile korrekt wiedergegeben werden. Etwa einige zehn Prozent der Projektile, die Abstände von

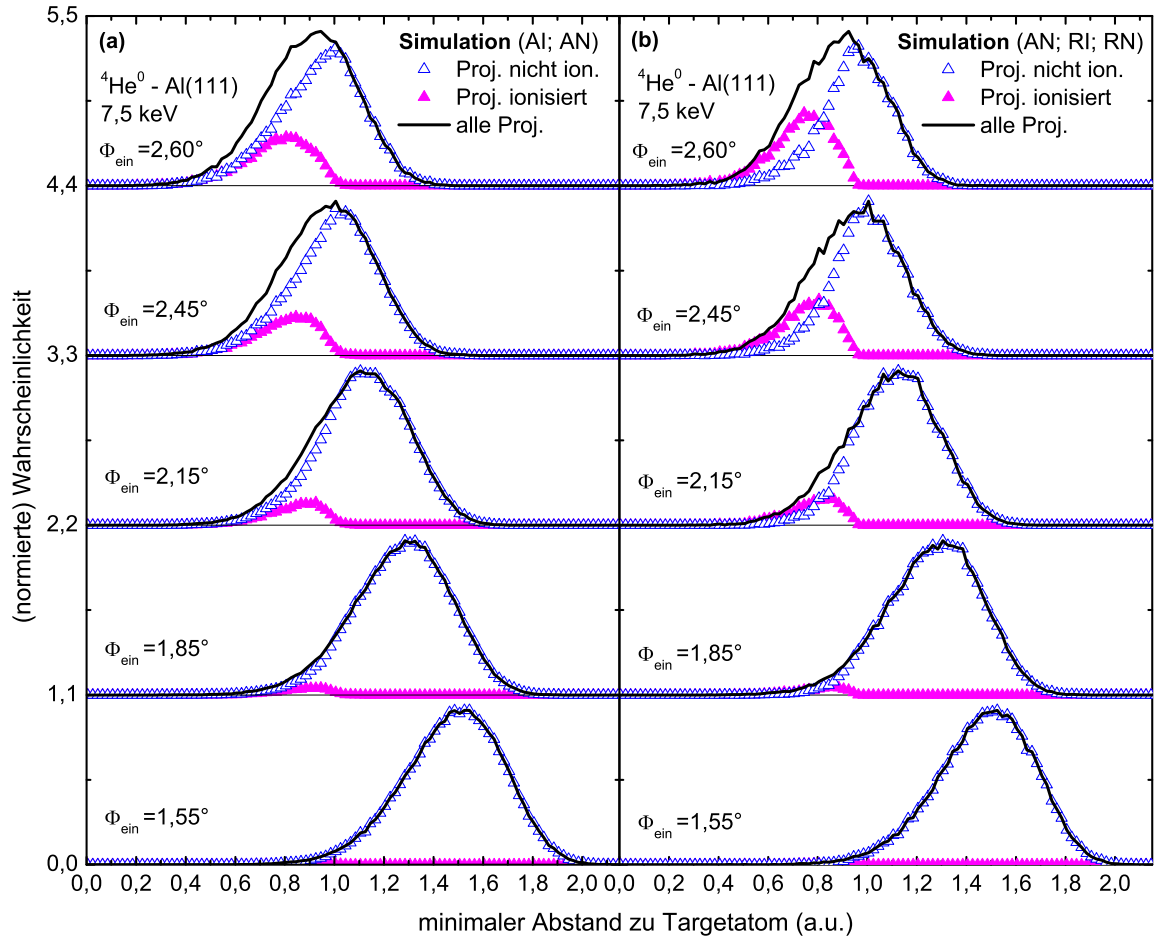


Abbildung 10.11: Simulierte (Bild a: AI und AN; Bild b: AN, RI und RN) Verteilungen als Funktion des minimalen Abstandes zu einem Targetatom für Streuung von ${}^4\text{He}^0$ mit $E = 7,5$ keV unter angegebenen Einfallswinkeln Φ_{ein} an Al(111). Alle Projektile (schwarze durchgezogene Kurven); Projektile, die nicht ionisiert wurden (blaue offene Dreiecke); Projektile, die ionisiert wurden (magenta-farbene volle Dreiecke). Maxima der Verteilungen für alle Projektile auf Höhe eins normiert, andere Verteilungen um gleichen Faktor verringert, sodass Anteile korrekt wiedergegeben werden. Daten für verschiedene Φ_{ein} der Übersichtlichkeit halber um Vielfache von 1,1 vertikal versetzt.

weniger als etwa 1 a.u. zu einem Targetatom erreichen, werden durch AI ionisiert. Bei diesen Abständen ist das He-1s-Niveau stark promoviert, sodass für Energien oberhalb 5 keV eine hinreichende Effizienz der AI gegeben ist. Da die Ionisation im Wesentlichen in einem Abstandsbereich stattfindet, wo das He-1s-Niveau mit Leitungsbandzuständen überlappt (siehe Abbildung 10.6), müssen resonante Prozesse in die Simulation einbezogen werden.

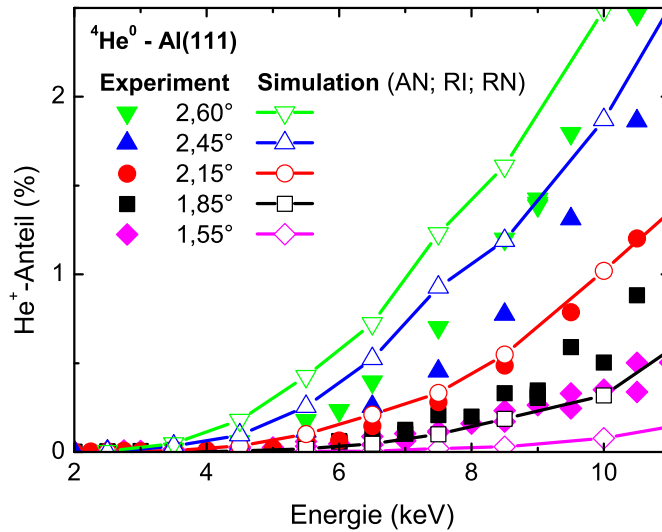


Abbildung 10.12: He^+ -Anteile als Funktion der Energie für Streuung von $^4\text{He}^0$ unter angegebenen Einfallswinkeln Φ_{ein} . Volle Symbole: experimentelle Daten; offene Symbole mit Kurven: Simulationen auf Basis AN, RI und RN als Ladungstransfermechanismen.

10.3.2 Rolle von resonanten Prozessen

Zur Diskussion der Rolle von resonanten Prozessen sind entsprechende Verteilungen als Funktion des minimalen Abstands zu einem Targetatom für Simulationen auf Basis von AN, RI und RN (keine AI) in 10.11 (b) gezeigt. Da die RI auf Abstände r mit Niveaushiftungen oberhalb des Fermi-Niveaus mit einem kleinen Übergangsbereich aufgrund der „Ausschmierung“ der Fermi-Kante in der Doppler-Fermi-Dirac-Verteilung beschränkt ist (siehe Abbildung 10.7), ergibt sich eine im Vergleich zur AI schärfere Kante bei $r \approx 0,9$ a.u. Für kleinere Abstände sind die RI-Raten größer als die AI-Raten, sodass die Ionisationswahrscheinlichkeit für $r \lesssim 0,8$ a.u. fast eins ist. Eine Erhöhung der RI-Rate in diesem Bereich würde die Ionisationswahrscheinlichkeit praktisch kaum noch beeinflussen (siehe Diskussion in Abschnitt 10.2.2 zur Sättigung der RI-Rate für $r \leq 0,7$ a.u.).

In Abbildung 10.12 sind simulierte He^+ -Anteile für die Ladungstransfermechanismen AN (originale hollow Rate), RI und RN (offene Symbole mit Kurven) mit den experimentellen Daten (volle Symbole) verglichen. Ebenso wie für die Beschreibung auf Basis von Auger-Prozessen (siehe Abbildung 10.8) ergibt sich für die Ionisation durch RI eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten inkl. der Abhängigkeit von der Projektilenergie und vom Einfallswinkel. AI und RI tragen offensichtlich auf vergleichbare Art und Weise zur Ionisation von streifend an Al(111) gestreuten He^0 -Atomen bei. Die Ionen werden in beiden Fällen unter vergleichbaren Bedingungen in harten Stößen mit thermisch ausgelenkten Targetatomen

formiert.

10.3.3 Einfluss des Wechselwirkungspotentials und der Gitterschwingungen

Abbildung 10.13 zeigt simulierte polare Winkelverteilungen für auslaufende Atome und Ionen für die Streuung von $^4\text{He}^0$ -Atomen mit $E = 7,5$ keV unter $\Phi_{\text{ein}} = 2,15^\circ$ an Al(111) auf Basis von AI und AN (Bild a) sowie von AN, RI und RN (Bild b). Zum Studium des Einflusses der Gitterschwingungen werden die rms-Amplituden um $\pm 20\%$ variiert. Die Rolle des Wechselwirkungspotentials wird durch Erhöhung und Verringerung der Abschirmlänge a_{OCB} des OCB-Potentials um $\pm 20\%$ analysiert. Erwartungsgemäß beeinflussen diese Parameter Form und Verschiebung der Winkelverteilungen. Die entsprechenden He^+ -Anteile als Funktion der Energie E für $\Phi_{\text{ein}} = 2,15^\circ$ sind in Abbildung 10.13 (c) und (d) gezeigt. Aufgrund der Variation der Wahrscheinlichkeit für harte Stöße bzw. der Abstände der dichtesten Annäherung an Targetatome in harten Stößen, steigen (fallen) die He^+ -Anteile bei Abschwächung (Verstärkung) des Potentials oder Erhöhung (Reduktion) der Amplituden der Gitterschwingungen.

10.3.4 Kombinierte Behandlung von Auger- und resonanten Prozessen

Aufgrund des vergleichbaren Beitrages von AI und RI zur Ionisation der einlaufenden Ionen müssen beide Prozesse gemeinsam berücksichtigt werden. Entsprechend für Auger- und resonante Prozesse berechnete He^+ -Anteile sind in Abbildung 10.14 (a) mit den experimentellen Daten verglichen. Diese weisen dieselben Charakteristika wie die oben vorgestellten Rechnungen auf. In Abbildung 10.14 (b) sind Ergebnisse auf Basis von AI, AN, RI und RN für eine um einen Faktor 1,2 erhöhte AN-Rate (siehe oben, zur quantitativen Wiedergabe der Überlebenswahrscheinlichkeit für einlaufende Ionen) gezeigt. Die gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten sollte aufgrund der Näherungen in der theoretischen Beschreibung nicht überbewertet werden. Eine verbesserte Beschreibung bedarf akkurater theoretisch berechneter Wechselwirkungspotentiale, Niveauverschiebungen, Gitterschwingungen und Ladungstransferraten für Auger- und resonante Prozesse.

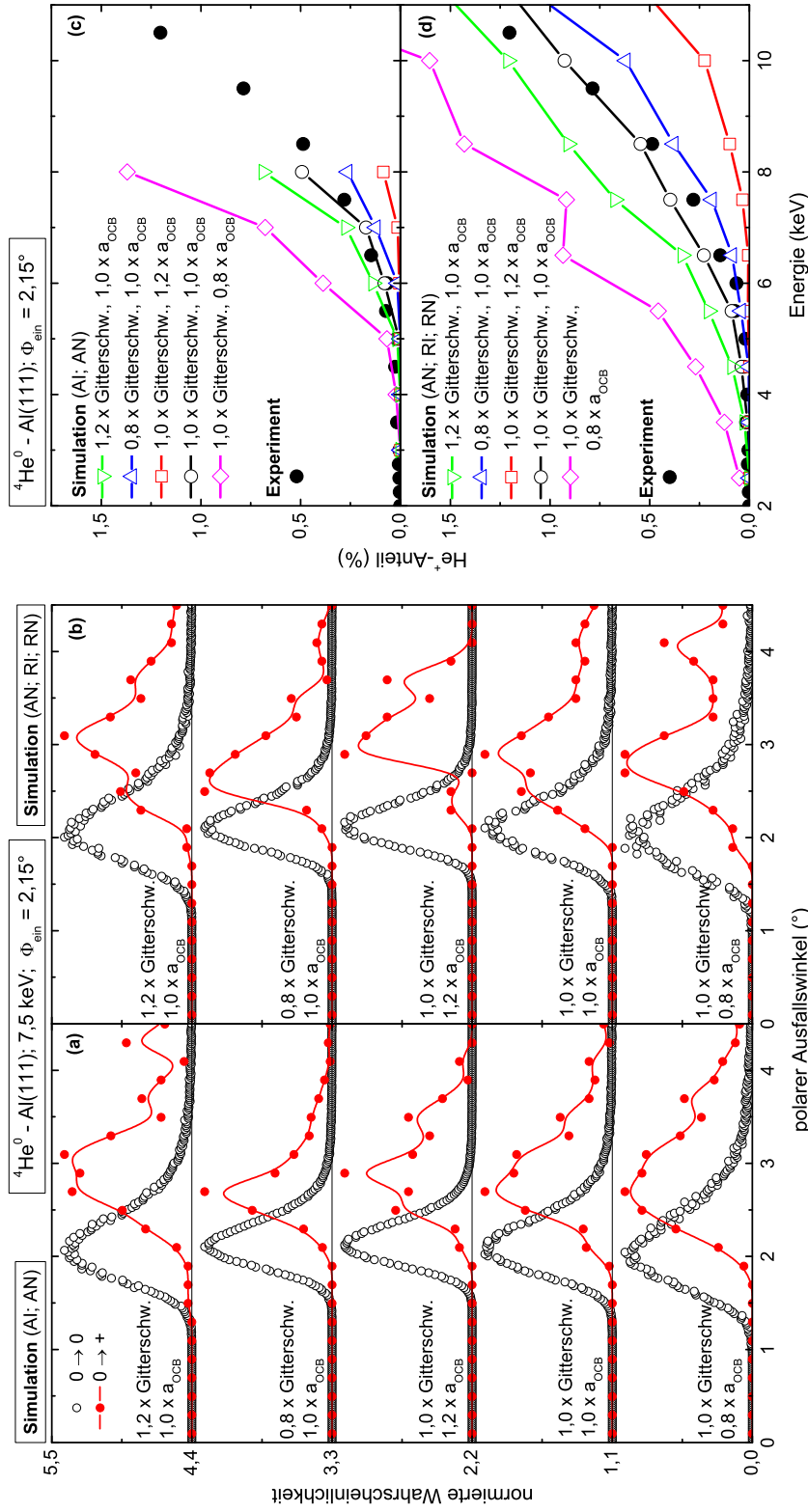


Abbildung 10.13: Simulierte polare Winkelverteilungen für auslaufende Ionen (rote Kreise mit Kurven) und Atome (schwarze offene Kreise) (Bilder a und b, $E = 7,5 \text{ keV}$) und He^+ -Anteile als Funktion der Energie E (Bilder c und d) für Streuung von $^4\text{He}^0$ an $\text{Al}(111)$ unter $\Phi_{\text{ein}} = 2,15^\circ$. $1,2/1,0/0,8 \times \text{Gitterschw.}$: rms Amplituden der Gitterschwingungen mit $1,2/1,0/0,8$ multipliziert. $1,2/1,0/0,8 \times a_{\text{OCB}}$: Abschirmlänge des OCB-Potentials mit $1,2/1,0/0,8$ multipliziert. Bilder a, c (b, d): Simulationen auf Basis von Al und AN (AN , RI und RN) als Ladungstransfermechanismen.

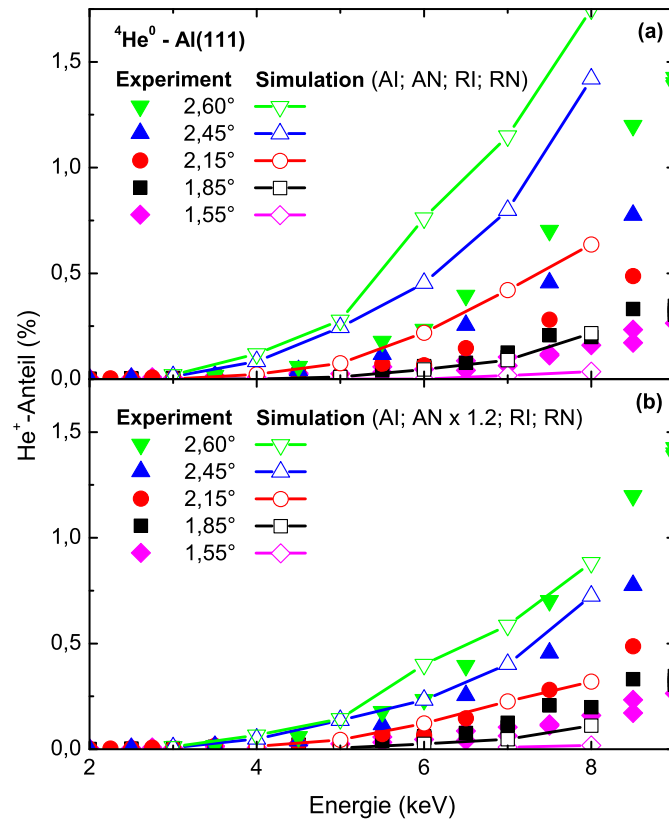


Abbildung 10.14: He⁺-Anteile als Funktion der Energie E für Streuung von ⁴He⁰ unter angegebenen Einfallswinkeln Φ_{ein} an Al(111). Volle Symbole: experimentelle Daten, offene Symbole mit Kurven: Simulationen. Bild a: Simulationen auf Basis aller Ladungstransfermechanismen (AI, AN, RI, RN) mit originalen Raten. Bild b: wie Bild a, nur AN-Rate um Faktor 1,2 erhöht.

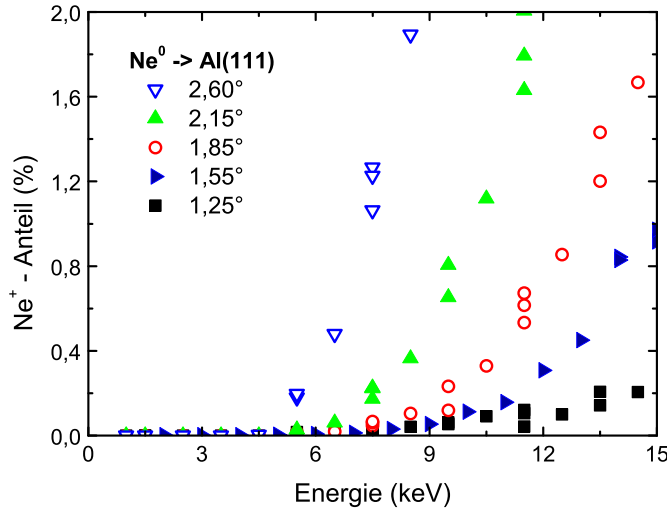


Abbildung 10.15: Ne^+ -Anteile als Funktion der Strahlenergie E für die streifende Streuung von Ne^0 an $\text{Al}(111)$ unter angegebenen polaren Einfallswinkeln Φ_{ein} .

10.4 Ausblick: Ne - Al(111)

Im Folgenden soll kurz auf Experimente zur Ionisation von Ne^0 -Atomen bei der streifenden Streuung an $\text{Al}(111)$ eingegangen werden. Diese wurden auf gleiche Art und Weise wie die Experimente zur Ionisation von He^0 -Atomen durchgeführt. Aufgrund der höheren Masse, d. h. deutlich kleineren Projektilgeschwindigkeiten, kommt hier nicht die AI, sondern nur die RI des stark promovierten Ne-Grundzustands als Ionisationsmechanismus in Frage. Ein Teil der experimentellen Daten wird kurz vorgestellt. Eine Analyse wie im Fall der Ionisation He^0 an $\text{Al}(111)$ wurde nicht durchgeführt, da für Ne keine theoretischen Rechnungen vergleichbarer Qualität vorliegen (siehe auch Kapitel 7.6). Die Daten sollen vielmehr als Basis zukünftiger Analysen dienen. Weitere Daten zur Ionisation von anderen Systemen wurden in den Arbeiten [290, 310] publiziert.

Abbildung 10.15 zeigt Ne^+ -Anteile als Funktion der Strahlenergie E für die streifende Streuung von Ne^0 an $\text{Al}(111)$ unter den angegebenen Einfallswinkeln Φ_{ein} . Die Daten entsprechen denen für die Ionisation von He^0 an $\text{Al}(111)$ (siehe Abbildung 10.1) fast auf quantitativem Niveau. Gleiches gilt für die Verschiebungen der Streuverteilungen für auslaufende Ne^0 -Atome und Ne^+ -Ionen (nicht gezeigt). Damit liegt für die Ionisation von He^0 und Ne^0 ein vergleichbares Wechselwirkungsszenario vor, das in zukünftigen Studien im Detail analysiert werden soll.

Kapitel 11

Zusammenfassung Teil II

In diesem Teil der Arbeit wurden Untersuchungen zur Wechselwirkung von Edelgasatomen und -ionen mit Metalloberflächen vorgestellt. Im Mittelpunkt stand dabei das Studium von abstandsabhängigen Ladungstransferaten und Niveauverschiebungen. Aufgrund seines Modellcharakters wurde zunächst das System He - Al-Oberfläche untersucht und die Analysen dann auf Oberflächen und Edelgase komplexerer elektronischer Struktur ausgedehnt.

Die Untersuchungen zur AN und zur He-1s-Niveauverschiebung basieren auf Anteilen von der streifende Streuung mit der Oberfläche überlebenden He^+ -Ionen und Senkrechtenergiegewinnen von He^+ -Ionen bei der Neutralisation. Für Metalloberflächen im Regime der streifenden Streuung definiert auftretende Anteile überlebender Ionen wurden vom Autor erstmals nachgewiesen [86] und von einer französisch/spanischen Kollaboration bestätigt [87]. Ausgeprägte Abweichungen der Variation des Grundzustandsniveaus eines Edelgases vor einer Metalloberfläche vom durch die klassische Bildladungswechselwirkung vorausgesagten Verhalten bis hin zu negativen Werten nahe der Oberfläche wurden erstmals vom Autor definiert vermessen [88].

In Kapitel 7 wurde zunächst der Modellcharakter des Systems He - Al-Oberfläche zum Studium der AN anhand von Messungen zu Isotopeneffekten der Ladungsanteile für den Streuprozess überlebende $^3\text{He}^+$ - und $^4\text{He}^+$ -Ionen belegt. Im Anschluss wurden experimentelle Ergebnisse und Simulationen zu AN-Raten und He-1s-Niveauverschiebungen in der Form von Anteilen den Streuprozess in ihrem ursprünglichen Ladungszustand überlebenden He^+ -Ionen und Senkrechtenergiegewinnen von einlaufenden Ionen im Regime der streifenden Streuung von He entlang hoch-indizierter Richtungen an drei Al-Oberflächen, Al(111), Al(100) und Al(110), vorgestellt. In guter Übereinstimmung mit vergleichbaren Beobachtungen an Oberflächen mit einer komplexeren elektronischen Struktur, Ag [90, 93] und Cu [267], werden für die AN-Raten von He^+ an Al-Oberflächen (Prototyp eines Jellium-Metalls) ausgeprägte Abhängigkeiten vom Miller-Index der Oberflächen (ein Spezi-

allfall von Matrixeffekten in LEIS) beobachtet. Die experimentellen Daten sind in guter Übereinstimmung mit Simulationen auf Basis von theoretischen AN-Raten und Niveauverschiebungen. Diese führen die Flächenabhängigkeit der AN-Rate auf unterschiedliche Referenzpositionen (Jellium-Kanten) für die Oberflächen zurück.

In einer zweiten Serie von Experimenten wurde die Flächenabhängigkeit der He-1s-Grundzustandsenergieverschiebung durch Messung des Senkrechterenergiegewinns für einlaufende Ionen bei der Neutralisation anhand von Verschiebungen von Winkelverteilungen für einlaufende He⁺-Ionen und He⁰-Atome untersucht. Die Daten weisen ausgeprägte Flächenabhängigkeiten auf und zeigen eine quantitative Übereinstimmung mit Simulationen auf Basis von He-1s-Niveauverschiebungen für die on-top Position vor Al(111), die als Funktion des Abstands zum dichtesten Targetatom ausgewertet werden. Für die verschiedenen Flächen ergeben sich damit entsprechend der theoretischen Erwartung [269, 270] relativ schwache Flächenabhängigkeiten für große Abstände. Nahe der Oberfläche sind die Unterschiede für die verschieden dicht gepackten Oberflächen aufgrund des binären Charakters der Elektronenpromotion stärker ausgeprägt. Die Resultate der dreidimensionalen Monte-Carlo Simulationen können, wenn auch nicht exakt, dann aber in relativ guter Näherung durch parallel zur Oberfläche gemittelte Niveauverschiebungen und AN-Raten veranschaulicht werden. Die Daten zeigen, dass an Al-Oberflächen gestreute He⁺-Ionen mit Senkrechterenergien von weniger als 20 eV in einem effektiven Abstandsbereich von 2–4 a.u. vor der Oberfläche durch AN neutralisiert werden.

Die gute Übereinstimmung der experimentellen Daten und der theoretischen Modellierung ohne Verwendung freier Parameter ist auf dem Niveau der intrinsischen Unsicherheiten der DFT-Rechnungen von Approximationen wie der Unterscheidbarkeit der an der AN teilnehmenden Elektronen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde damit ein detailliertes Verständnis dieses Modellsystems der Atom-Oberflächen-Wechselwirkung entwickelt, das eine solide Basis für die Behandlung komplexerer Probleme darstellt.

In Abschnitt 7.6 wurden Anteile überlebender Ionen und Senkrechterenergiegewinne für die Wechselwirkung von Ne und Ar mit Al(111)-, Al(100)- und Al(110)-Oberflächen vorgestellt. Die Daten zu den Neutralisationsraten und Niveauverschiebungen für Ne sind denen für He qualitativ sehr ähnlich. Dies deutet auf ein vergleichbares Wechselwirkungsszenario hin. Im Gegensatz zu Ne kann Ar resonant in den Grundzustand neutralisiert werden und es werden deshalb keine Überlebenden Ar⁺-Ionen beobachtet. Die effiziente Neutralisation bei größeren Abständen resultiert des Weiteren in einer nur schwach ausgeprägten Abhängigkeit der Senkrechterenergiegewinne einlaufender Ionen von der einlaufenden Senkrechterenergie, da die Niveauverschiebung im hier relevanten Bereich größerer Abstände von etwa 6 a.u. (COB-Modell) vor der Oberfläche keine ausgeprägte Variation als Funktion des (Neutralisations-) Abstands zur Oberfläche zeigt. Dies ist ebenso für die

Senkrechterenergiegewinne für H^+ , O^+ und N^+ , die ebenfalls resonant neutralisiert werden, der Fall. Da für die Wechselwirkung von Ne und Ar keine detaillierten theoretischen Rechnungen vorliegen, kann ein entsprechender Vergleich nicht erfolgen.

Im Anschluss an Studien zur Neutralisation komplexerer Edelgase als He an einfachen Metalloberflächen, wurden in den darauf folgenden Kapiteln Daten zur Neutralisation von He^+ an komplexeren Oberflächen als Al vorgestellt. Kapitel 8 diskutiert Studien zur Rolle des Oberflächenzustands bei der Neutralisation von He^+ -Ionen an Be(0001) auf Basis von Anteilen überlebender Ionen und theoretischen AN-Raten. Die Daten favorisieren einen relevanten theoretisch vorhergesagten Beitrag des Oberflächenzustands zur AN-Rate, können diesen aufgrund möglicherweise zu großer theoretisch berechneter Jellium-Raten und des Fehlens von Rechnungen zur He-1s-Niveauverschiebung, die einen wesentlichen Beitrag zum Wechselwirkungspotential für Ionen darstellt, nicht nachweisen. Neben Anteilen überlebender Ionen wurden Messungen zu Senkrechterenergiegewinnen vorgestellt. Dabei wurde ebenso wie für He und Ne vor Al-Oberflächen eine negative Niveauverschiebung nahe der Oberfläche nachgewiesen.

Einflüsse einer Spinpolarisation des Targets auf die Neutralisation von He^+ - und He^{2+} -Ionen wurden anhand von He^+ -Anteilen bei der Streuung an Ni(110) in Kapitel 9 untersucht. Für eine hinreichend große Spinpolarisation der Oberfläche $P_S \gtrsim 20\%$ werden nachweisbare Spinblockierungseffekte erwartet. Diese sollten mit steigender Targettemperatur abnehmen und oberhalb der Curie-Temperatur verschwinden, sodass mit steigender Temperatur sinkende He^+ -Anteile erwartet würden. Das Gegenteil ist jedoch der Fall. Dieser Effekt liegt in den Gitterschwingungen begründet. Die Abstände dichtester Annäherung an die Oberfläche sind mit steigender Temperatur erhöht, sodass die Projektile weniger effizient neutralisiert werden. Die über das Leitungsband gemittelte Spinpolarisation in der Vakuumregion einige a.u. vor der Ni(110)-Oberfläche kann folglich nicht mehr als etwa 20% betragen. Eine detaillierte diesbezügliche Diskussion erfolgt im Teil III der Dissertation. Die absoluten AN-Raten für die Neutralisation von He^+ an Ni(110) sind durch Beiträge der *d*-Elektronen um etwa 60% erhöht.

Basierend auf dem detaillierten Verständnis der Neutralisation von He^+ -Ionen an Al-Oberflächen wurden in Kapitel 10 Studien im Bereich höherer Energie vorgestellt, bei denen neben der AN weitere Ladungstransfermechanismen (AI, RI, RN) ins Spiel kommen. Für die Analyse der Daten wurden von den spanischen Partnern Dr. D. Valdés und Prof. R. C. Monreal erstmalig AI-Raten quantitativ mittels DFT berechnet. Diese hängen exponentiell von der Geschwindigkeit, von der He-1s-Niveauverschiebung und vom Abstand zur Oberfläche ab. Zum Studium der Ionisationsmechanismen wurden Messungen zu He^+ -Anteilen und von polaren Winkelverteilungen für auslaufende Ionen und Atome für die streifende Streuung von $^4He^0$ mit Energien von einigen keV an Al(111) durchgeführt. Im Rahmen von dreidimensionalen

Monte-Carlo-Simulationen der Projektiltrajektorien und Ladungszustände zeigte sich eine hinreichende Effizienz der AI zur Erklärung der energetischen Schwellen der Ionisation und deren Abhängigkeit vom Einfallswinkel auf quantitativem Niveau. Dabei wurde beobachtet, dass die AI in relativ harten Stößen mit Targetatomen in einem Abstandsbereich auftritt, in dem auch resonante Prozesse aktiv sind. Auf Basis eines semi-klassischen Modells der RI und RN zeigte sich, dass die experimentellen Daten ebenso durch Ionisation mittels RI anstatt von AI erklärt werden können und die beiden Prozesse somit eine vergleichbare Effizienz aufweisen. Kombinierte Simulationen für Auger- und resonante Prozesse sind in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Damit wurde das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte detaillierte Verständnis des Neutralisationsprozesses für He^+ -Ionen vor Al-Oberflächen auf den Bereich höherer Energien, wo Ionisationsprozesse ins Spiel kommen, erweitert. Die AI zeigt sich als relevanter Mechanismus der kollisionsinduzierten Ionisation [5, 60, 312, 318] von leichten Projektilen mit Energien von einigen keV in Festkörpern.

In Form eines Ausblicks wurden in Abschnitt 10.4 Ne^+ -Anteile für die Ionisation von Ne^0 bei der streifenden Streuung an Al(111) vorgestellt. Dabei ergaben sich als Funktion der Energie und des Einfallswinkels vergleichbare Signaturen, wie für die Ionisation von He. Aufgrund der größeren Masse und damit im Vergleich zu He geringeren Parallelgeschwindigkeit kommt die AI als Ionisationsmechanismus hier nicht, sondern nur die RI in Frage. Die Daten sollen zukünftige Analysen auf Basis theoretischer Niveauverschiebungen und Ladungstransferraten ermöglichen, in denen das in dieser Arbeit entwickelte detaillierte Verständnis der Wechselwirkung von He mit Al-Oberflächen auf komplexere Systeme ausgedehnt wird.

Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern Ein Teil der Messungen an den Systemen He-Al(111), Ne-Al(111) und Ar-Al(111) wurden in Zusammenarbeit mit Dr. G. Adamov (Moskau) durchgeführt. Die Messungen am System He-Ni(110) erfolgten in Zusammenarbeit mit Dr. M. Busch (Berlin). Die anderen gezeigten Messungen wurden vom Autor durchgeführt. Die Simulationsprogramme zur Auswertung der Daten wurden vom Autor entwickelt, implementiert und angewendet. Die dabei verwendeten theoretischen Modelle wurden im Fall von He-Al(111), -Al(100), -Al(100) in Zusammenarbeit mit Dr. D. Valdés und Prof. R. C. Monreal (Madrid) erarbeitet, wobei die theoretischen Ladungstransferraten und Niveauverschiebungen von den spanischen Kollegen zur Verfügung gestellt wurden. Für die Arbeiten zur Neutralisation von He^+ an Be(0001) wurden die AN-Raten von A. Sarasola, Dr. V. M. Silkin und Prof. Arnau (San Sebastian) berechnet.

Teil III

Autoionisation von doppelt-angeregten He-Atomen an ferromagnetischen Oberflächen

Kapitel 12

Übersicht Teil III

In diesem Teil der Arbeit werden Untersuchungen zur Formierung, Wechselwirkung und Autoionisation von doppelt-angeregten He-Atomen in He I $2\ell 2\ell'$ -Konfigurationen (He^{**}) bei der streifenden Streuung von He^{2+} -Ionen an sauberen und mit Adsorbaten belegten ferromagnetischen Metalloberflächen vorgestellt. Die Studien wurden durch Arbeiten einer niederländischen Gruppe motiviert, in denen ein neues Messverfahren zur Untersuchung des Oberflächenmagnetismus anhand von Autoionisations-Elektronenspektren vorgestellt wurde [56–59]. Nach Aussage der Autoren erlaubt die Methode die Bestimmung von lokalen Spinpolarisationen und Spinkorrelationslängen mit einer hohen Sensitivität auf die oberste Atomlage.

Im Folgenden werden zunächst einige Grundlagen zur Neutralisation von He^{2+} an Metalloberflächen, Daten der Gruppe Unipan *et al.* und das physikalische Umfeld diskutiert. In Kapitel 13 werden Messdaten zur Autoionisation von He^{2+} an sauberen und Adsorbat-bedeckten Ni(110)- und Fe(110)-Oberflächen vorgestellt. Im Rahmen dieser Messungen wird gezeigt, dass die von Unipan *et al.* interpretierten Signale nicht auf ferromagnetische Eigenschaften der Oberflächen, sondern auf deren Belegung mit Adsorbaten zurückzuführen sind. Die Methode ist zum Studium des Oberflächenmagnetismus folglich nicht geeignet. In Kapitel 14 werden Ansätze zur theoretischen Beschreibung der Messdaten entwickelt. Dabei wird demonstriert, dass bisher kein quantitatives Verständnis des Neutralisationsszenarios von He^{2+} an Metalloberflächen vorliegt und dass dessen Entwicklung umfangreicher theoretischer Arbeiten bedarf.

Einige Resultate dieses Teils der Dissertation sind bereits in den Zeitschriftenbeiträgen Nr. 22, 26, 33 der Publikationsliste des Autors (siehe Seite 319) veröffentlicht.

12.1 Wechselwirkungsszenario und physikalisches Umfeld

Seit den grundlegenden Arbeiten von Hagstrum und Becker [319, 320] wurden eine Vielzahl von großenteils experimentellen Arbeiten dem Studium der Neutralisation von He^{2+} -Ionen vor Metalloberflächen gewidmet [3, 13, 51–55]. Dabei wurde das Neutralisationsszenario anhand von charakteristischen Strukturen im Spektrum emittierter Elektronen analysiert und mit Modellrechnungen verglichen. Eine grundlegende theoretische Behandlung des Neutralisationsszenarios durch ab-initio Methoden liegt bisher nur für einige Teilprozesse vor [54]. Die detailliert ausgearbeiteten Konzepte für die Neutralisation von hochgeladenen Ionen an Oberflächen [3, 6, 13, 298, 330] sind auf den Fall von He^{2+} -Ionen aufgrund der nicht hinreichend großen Dichte von atomaren Zuständen im Bereich des Leitungsbandes (insbesondere nahe der Fermi-Energie) nicht übertragbar.

Abbildung 12.1 (oben) zeigt eine schematische Darstellung des Neutralisationsszenarios von He^{2+} vor einer Metalloberfläche mit einer Austrittsarbeit $W \gtrsim 4 \text{ eV}$.¹ Es beinhaltet die folgenden Prozesse: resonanter Elektronentransfer (RT), Auger-Einfang (AC), Auger-Abregung (AD) und Autoionisation (AuI) (siehe Kapitel 5). Für diese Arbeit ist insbesondere die AuI der Zustände der He I $2\ell 2\ell'$ -Konfigurationen von Interesse, die über einen Zwischenzustand $\text{He}^{+*} 2\ell$ oder auch direkt durch resonanten Zweielektronentransfer formiert werden können.² Im unteren Teil der Abbildung 12.1 sind Elektronenspektren aus [51] für die Streuung von $E = 1 \text{ keV}$ He^+ (punkt-gestrichelte Kurve) und He^{2+} (durchgezogene Kurve) unter $\Phi_{\text{ein}} = 8^\circ$ an Cu(110) gezeigt. Auf einem Untergrund von Auger-Elektronen aus AC und AD sowie von Sekundärelektronen treten im Fall der Neutralisation von He^{2+} am hochenergetischen Ende des Spektrums bei etwa 35 eV zwei Peaks auf (grau unterlegt), die auf AuI-Zerfälle von Atomen mit $2\ell 2\ell'$ -Konfigurationen zurückzuführen sind [3, 13, 51–55]. Der niederenergetische AuI-Peak wird im Folgenden entsprechend der von Unipan *et al.* [56–59] eingeführten Semantik als „Triplet-Peak“ und der höherenergetische als „Singulett-Peak“ bezeichnet.

¹Für Oberflächen mit niedrigeren Austrittsarbeiten ist das Neutralisationsszenario komplexer [53].

²Die relativen Beiträge des doppelten Einelektronentransfers und des korrelierten Zweielektronentransfers bei der Formierung von doppelt-angeregten He-Atomen sind bisher nicht bekannt [53, 54]. Von theoretischer Seite wird der zweifache resonante Einelektronentransfer bevorzugt, da beim korrelierten Zweielektronentransfer zwei relativ stark gebundene Elektronen (hohe Potentialbarriere) gemeinsam übertragen werden müssten. Beim doppelten Einelektronentransfer würde nur das erste Elektron dem Bereich nahe des Bandbodens entstammen, während das zweite Elektron effizient nahe E_F extrahiert würde [54]. Eine theoretische Modellrechnung des korrelierten Zweielektronentransfers existiert nicht und auch von experimenteller Seite lassen sich diesbezüglich bisher keine definierten Aussagen ableiten.

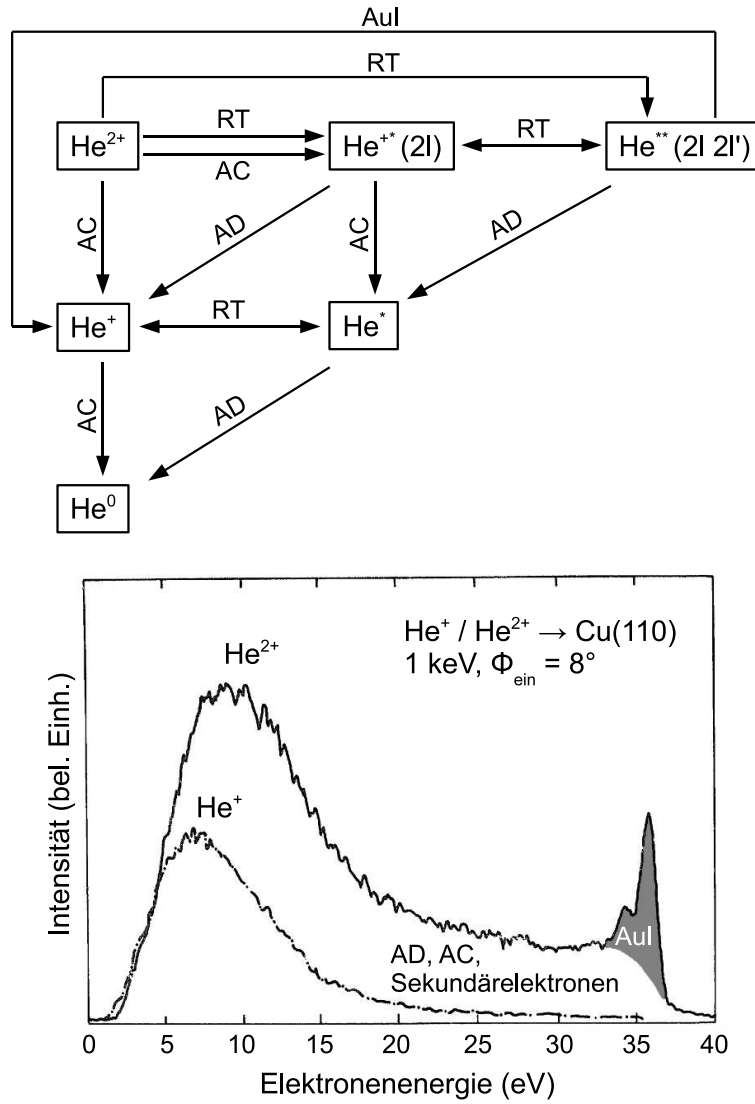


Abbildung 12.1: Oben: Schematische Darstellung des Szenarios der Neutralisation von He^{2+} an einer Metalloberfläche mit Austrittsarbeit $W \gtrsim 4\text{ eV}$. Unten: Elektronenspektren aus [51] für Streuung von $E = 1\text{ keV}$ He^+ (punkt-gestrichelte Kurve) und He^{2+} (durchgezogene Kurve) unter $\Phi_{\text{ein}} = 8^\circ$ an $\text{Cu}(110)$. AuI-Peaks grau unterlegt.

Term	E_B (eV)	$E_{e^-}^{\text{AuI}}$ (eV)	$-E_{\text{Ion}}$ (eV)	Γ_{res}	τ_{AuI} (fs)	Peak
$2p^2 \ ^1S$	16,9	37,5	-3,3	—	112	—
$2s2p \ ^1P$	18,9	35,6	-5,3	groß	17,6	Singulett
$2p^2 \ ^1D$	19,1	35,3	-5,5	groß	10,2	Singulett
$2p^2 \ ^3P$	19,3	35,1	-5,7	groß	∞	Singulett
$2s2p \ ^3P$	20,7	33,7	-7,1	mittel	80,9	Triplett
$2s^2 \ ^1S$	21,2	33,3	-7,6	klein	5,33	Triplett

Tabelle 12.1: Zusammenstellung von Eigenschaften der Zustände der Terme der He I $2\ell 2\ell'$ -Konfigurationen für das freie Atom. Für Details siehe Text.

Einige Eigenschaften der Zustände der hier relevanten Terme der He I $2\ell 2\ell'$ -Konfigurationen für das freie He-Atom [331] sind in Tabelle 12.1 zusammengestellt (E_B : Bindungsenergie der beiden Elektronen, $E_{e^-}^{\text{AuI}}$: Energie des bei der AuI emittierten Elektrons für das freie Atom³, E_{Ion} : Ionisierungsenergie, Γ_{res} : relative resonante Ladungstransferrate⁴, τ_{AuI} : Lebensdauer, Peak: Zuordnung zu „Singulett-“ oder „Triplett-Peak“). Höhere doppelt angeregte Zustände können nicht formiert werden, da sie weit oberhalb der Fermi-Energie liegen und energetisch nicht mit besetzten Festkörperzuständen überlappen.

Eine schematische Darstellung des Wechselwirkungsszenarios der Formierung von doppelt-angeregten sogenannten „hohlen“ Helium-Atomen bei Annäherung von He^{2+} an eine Ni(110)-Oberfläche mit für diese Arbeit typischen Parametern $E = 124$ eV und $\Phi_{\text{ein}} = 5\text{--}20^\circ$ ist in Abbildung 12.2 gezeigt. Dargestellt sind das Ni(110)-Leitungsband⁵ und die verbreiteten⁶ Energieniveaus der fünf relevanten Terme als Funktion des Abstands zur Bildebene. Da keine theoretisch berechneten Niveauverschiebungen vorliegen, wird die Bandbreite möglicher Niveauverschiebungen durch Verwendung der klassischen Niveauverschiebung (schwarze Kurven) als auch der Niveauverschiebung für ein einfach-angeregtes He $2 \ ^1S\text{--}2 \ ^1P$ ($M_L = 0$) Atom

³Vor der Oberfläche ist diese Energie um $\Delta E_{e^-}^{\text{AuI}}(z)$ erhöht. $\Delta E_{e^-}^{\text{AuI}}(z)$ kann analog zur Betrachtung in Abbildung 4.3 abgeleitet werden, indem man die Energien für einen Kreisprozess aufsummiert. Zunächst wird ein He-Atom in $2\ell 2\ell'$ -Konfiguration aus dem Unendlichen vor die Oberfläche gebracht, dort autoionisiert, das resultierende He^+ -Ion im $1s$ -Grundzustand von der Oberfläche entfernt, wo eine inverse AuI erfolgt. Es ergibt sich $\Delta E_{e^-}^{\text{AuI}}(z) = V_{\text{He}^{2+}} - V_{\text{He}^+}^{1s}$. Dies entspricht näherungsweise der Niveauverschiebung $\Delta E_{2\ell 2\ell'} = V_{\text{He}^{2+}} - V_{\text{He}^+}^{2\ell}$ der doppelt angeregten Zustände. Im klassischen Bereich großer Abstände $z \gtrsim 6$ a.u. ist $\Delta E_{e^-}^{\text{AuI}}(z) = \frac{1}{4(z-z_{\text{BE}})}$ (siehe Abschnitt 4.4).

⁴Grobe Abschätzung der relativen resonanten Ladungstransferraten für den Übergang $\text{He}^{2+} \leftrightarrow \text{He}^{2+}$. Die Rate ist groß für Zustände mit niedriger Ionisierungsenergie (niedrige Potentialbarriere) und p -Charakter (hoher Überlapp mit Festkörperzuständen für zur Oberfläche hin gerichtetes p -Orbital) [3, 4, 296, 302].

⁵Die Fermi-Energie ist aufgrund der Doppler-Fermi-Dirac Verteilung verbreitert.

⁶Typische Breiten wurden aus Ladungstransferraten für Alkali-Atome abgeschätzt [4, 296, 302]. Sie dienen hier nur als grober Anhaltspunkt.

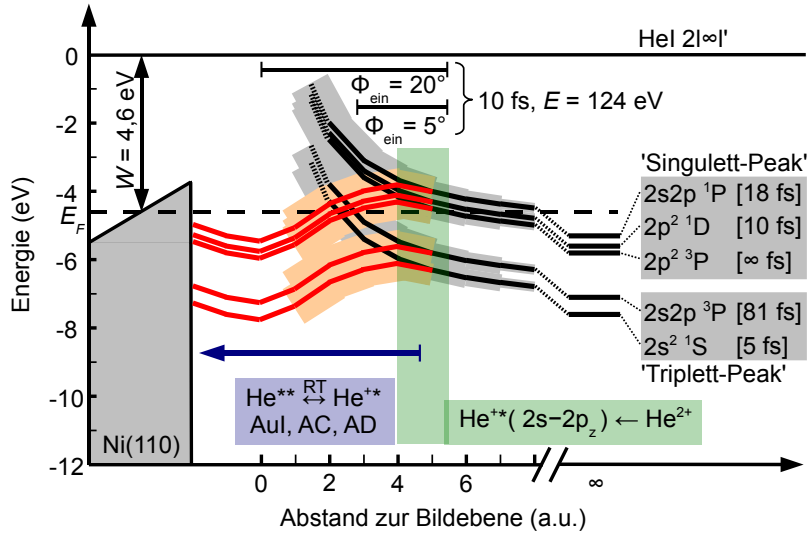


Abbildung 12.2: Energiediagramm und schematische Darstellung des Wechselwirkungsszenarios der Formierung von doppelt-angeregten Helium-Atomen bei Annäherung von He^{2+} an Ni(110). Für Details siehe Text.

aus [82] (rote Kurven) angedeutet. Letztere folgt ebenso wie die Niveaushiftung des He-Grundzustands vor Metalloberflächen (siehe Teil II) im Bereich großer Abstände $z \gtrsim 6$ a.u. dem klassischen Verlauf, fällt dann aber aufgrund der Hybridisierung mit Festkörperzuständen im Abstandsbereich einiger a.u. vor der Oberfläche ab.

Die Hybridisierung mit dem Kontinuum vermittelt eine indirekte Wechselwirkung von Niveaus. Des Weiteren sollten sich Stark-ähnliche Mannigfaltigkeiten [332, 333] (im klassischen Bereich aufgrund der Bildladungswechselwirkung) ausbilden. Ebenso wie für einfach-angeregte He-Atome treten folglich im Fall doppelt-angeregter He-Atome effektive Niveaus auf [54, 82, 334], deren Eigenschaften deutlich von denen in Tabelle 12.1 und Abbildung 12.2 aufgeführten abweichen können. Da für den relevanten Abstandsreich keine theoretischen Rechnungen vorliegen und bisherige Studien zur AuI von doppelt-angeregten He-Atomen von der aufgrund der großen räumlichen Ausdehnung der Zustände eigentlich kaum zu rechtfertigenden Annahme schwach gestörter atomarer Zustände vor der Oberfläche ausgehen [51–53, 55–59, 319, 320], wird dieser Ansatz im Folgenden zunächst weiter verfolgt. Diese Näherung wird als „Modell des freien Atoms“ („free atom model“) bezeichnet [55–59]. Die Problematik wird im Rahmen der theoretischen Beschreibung der Messdaten im Abschnitt 14 erneut diskutiert.

Der dominante Ladungstransfermechanismus für einlaufende He^{2+} -Ionen ist zunächst der resonante Einfang eines Elektrons in den $\text{He}^{+*}2s-2p_z$ Stark-Zustand, da dieser den größten Überlapp mit Festkörperzuständen aufweist.

Das COB-Modell (siehe Abschnitt 5.2.1) sagt hierfür einen Abstand $z_{\text{COB}} = 5,6$ a.u. vor der Bildebene voraus, während sich auf Basis einer theoretischen Ladungstransferrate [54] für die in dieser Arbeit verwendeten Parameter Abstände von 4–5,5 a.u. zur Bildebene ergeben. In diesem Abstandsbereich ist die Potentialbarriere für das Tunneln in doppelt-angeregte Zustände des He bereits geöffnet. Somit treten sofort im Anschluss an den ersten Elektreneineinfang resonante Übergänge zwischen verschiedenen He^{+*} - und He^{**} -Zuständen mit einer charakteristischen Zeitskala von etwa 1 fs auf. Die Zustände können durch RT, AuI, AD (He^{**}) oder RT, AD, AC (He^{+*}) zerfallen, wobei hier insbesondere die AuI von He^{**} von Interesse ist.

Die doppelt-angeregten Zustände lassen sich in zwei Gruppen einteilen, deren Beiträge aufgrund der Verbreiterung der Niveaus nahe der Oberfläche in den AuI-Spektren nicht einzeln aufgelöst werden können. Im sog. „Singulett-Peak“ sind AuI-Zerfälle der Zustände der Terme $2s2p\ ^1\text{P}$, $2p^2\ ^1\text{D}$ und $2p^2\ ^3\text{P}$ zusammengefasst. Da der $2p^2\ ^3\text{P}$ -Term im Modell des freien Atoms nicht autoionisiert⁷, enthält der „Singulett-Peak“ keine Beiträge von Triplett-Zuständen. Der sog. „Triplett-Peak“ basiert auf AuI-Zerfällen von Zuständen der $2s2p\ ^3\text{P}$ - und $2s^2\ ^1\text{S}$ -Terme und enthält somit eine Triplett-Komponente. Die Lebensdauern der Zustände im „Modell des freien Atoms“ sind in den eckigen Klammern angegeben. Die von einem typischen Projektil ($E = 124$ eV; $\Phi_{\text{ein}} = 5^\circ, 20^\circ$) innerhalb von 10 fs zurückgelegten Wegstrecken sind markiert.⁸ Aufgrund ihres p -Charakters und der niedrigeren Potentialbarriere sollten die Terme des Singulett-Peaks bevorzugt formiert werden. Des Weiteren weisen sie (bis auf den $2p^2\ ^3\text{P}$ Term im Modell des freien Atoms) relativ kurze Lebensdauern der AuI auf. Aufgrund ihrer Nähe zur Fermi-Energie hängt die Besetzung der Zustände jedoch vom detaillierten Verlauf der Niveauverschiebungen ab, sodass sich die relative Intensität des Singulett- und Triplett-Peaks in den AuI-Spektren nur bedingt vorhersagen lässt.

Anhand von Studien zu Dopplerverschiebungen der AuI-Peaks konnte gezeigt werden, dass die AuI auf die einlaufende Trajektorie beschränkt ist [51]. Im Einklang mit der in Kapitel 9 beobachteten effizienten Neutralisation von He^{2+} an einer Metalloberfläche und den im Teil II und Referenz [54] diskutierten AC-Raten wird für die einlaufende Trajektorie in der Nähe der Bildebene eine nahezu vollständige Abregung der Projektile in den $\text{He}\ 1s^2$

⁷Für das freie Atom autoionisieren die Zustände des $2p^2\ ^3\text{P}$ -Terms (gerade Parität, ungerader Bahndrehimpuls) nicht, da bei der AuI sowohl Parität als auch Bahndrehimpuls erhalten sind. Aufgrund des finalen $1s\ ^2\text{S}_0$ -Zustands des He^+ -Ions, muss das emittierte Elektron eine gerade Parität aber einen ungeraden Bahndrehimpuls aufweisen. Diese widersprüchlichen Anforderungen verhindern die AuI [335] für das freie Atom. In externen elektrischen Feldern hebt die Kopplung an Zustände des $2s2p\ ^3\text{P}$ -Terms das Verbot der AuI auf [333]. Aufgrund der Kopplung der Zustände vor der Oberfläche werden somit auch AuI-Zerfälle von Zuständen des $2p^2\ ^3\text{P}$ -Terms auftreten, deren Beiträge allerdings nur in detaillierten theoretischen Rechnungen abgeschätzt werden können.

⁸Senkrechtenergiegewinn aufgrund der Bildladungswechselwirkung berücksichtigt.

Grundzustand durch AD und AC erwartet. Die in Abbildung 12.2 gezeigten Niveaushiftungen im für die AuI relevanten Abstandsbereich sind im Wesentlichen positiv, sodass die Energien der während der AuI emittierten Elektronen gegenüber den Werten $E_{e^-}^{\text{AuI}}$ für das freie Atom leicht um etwa $\Delta E_{e^-}^{\text{AuI}}(z) \sim 1$ eV erhöht erwartet werden.

12.2 Arbeiten von Unipan *et al.*

In einer Reihe von Arbeiten haben Unipan *et al.* eine neue Methode zum Studium der lokalen Spin-Polarisation P_S von Oberflächen mit dem Titel „multiple electron capture spectroscopy“ (MECS) vorgestellt [56–59]. Neben der Bestimmung der lokalen Spin-Polarisation von Oberflächen erlaubt die Methode nach Aussage der Autoren die Ableitung von Spin-Korrelationslängen. Das Messverfahren basiert auf der Bestimmung der relativen Intensität des Singulett- und Triplett-Peaks im AuI-Elektronenspektrum bei der Neutralisation von He^{2+} -Ionen an Oberflächen und macht sich Spin-Blockierungseffekte beim Einfang zweier Elektronen aus der Oberfläche zunutze. Im Fall einer hohen Spin-Polarisation der Oberfläche wird die Formierung von Singulett-Termen unterdrückt, während Triplett-Terme bevorzugt populiert werden. Da nur der Triplett-Peak Beiträge eines autoionisierenden Triplett-Terms enthält, sollte dessen Intensität im Vergleich zum Singulett-Peak steigen. Des Weiteren wird davon ausgegangen, dass die Elektronen in zwei definiert räumlich getrennten Schritten eingefangen werden, deren Abstand durch Wahl der Strahlenergie E und des Einfallswinkels Φ_{ein} kontrolliert werden kann. Dadurch lassen sich Spin-Blockierungseffekte als Funktion des räumlichen Abstands untersuchen und Spin-Korrelationslängen ableiten.

Typische AuI-Elektronenspektren von Unipan *et al.* für die Streuung von He^{2+} mit $E = 20$ eV und $\Phi_{\text{ein}} = 20^\circ$ (links) und $E = 100$ eV und $\Phi_{\text{ein}} = 15^\circ$ (rechts) an Ni(110) für verschiedene Targettemperaturen T im Bereich von Raumtemperatur bis über die Curie-Temperatur T_C sind in Abbildung 12.3 gezeigt [56, 58]. Der Untergrund aus AC, AD und Sekundärelektronen wurde subtrahiert. Während für Raumtemperatur ein ausgeprägter Triplett-Peak beobachtet wird, sinkt dessen relative Intensität mit steigender Targettemperatur. Oberhalb T_C bleiben die Elektronenspektren konstant und zeichnen sich durch einen dominanten Singulett-Peak aus. Nach Aussage der Autoren [56] ergeben sich für $E = 50$ – 170 eV und für andere Φ_{ein} vergleichbare Temperaturabhängigkeiten. Ähnliche Ergebnisse liegen auch für eine Fe(110)-Oberfläche vor [58, 59].

Die Daten werden wie folgt interpretiert: Für $T > T_C$ ist $P_S = 0$, und es wird weder die Formierung der Singulett- noch der Triplett-Terme aufgrund der Polarisation der Oberfläche beeinflusst. Aufgrund der relativ hohen statistischen Gewichte $(2S + 1)(2L + 1)$ und kurzen Lebensdauern der zum Singulett-Peak beitragenden Terme ergibt sich ein dominanter Singulett-

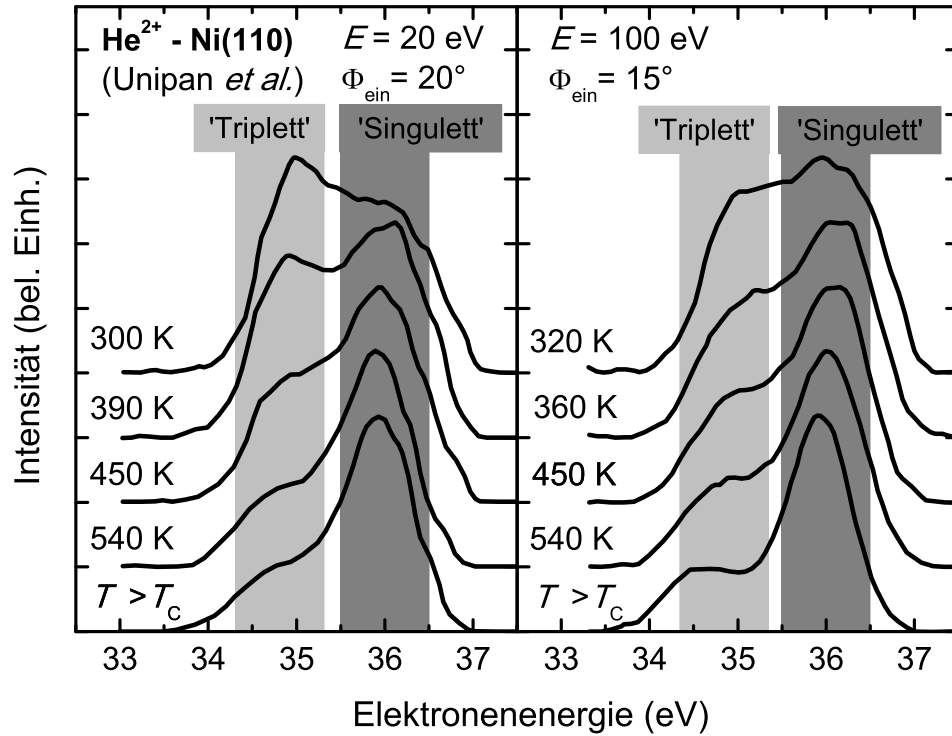


Abbildung 12.3: Untergrundkorrigierte AuI-Elektronenspektren von Unipan *et al.* [56, 58] für Streuung von He²⁺ mit $E = 20$ eV und $\Phi_{\text{ein}} = 20^\circ$ (links) und $E = 100$ eV und $\Phi_{\text{ein}} = 15^\circ$ (rechts) an Ni(110) für verschiedene Targettemperaturen T . Energiebereiche des Singulett- und Triplett-Peaks grau unterlegt. Daten der Übersichtlichkeit halber vertikal versetzt.

Peak. Mit fallendem $T < T_C$ steigt $|P_S|$ und dadurch die Wahrscheinlichkeit der Formierung von Triplett-Zuständen. Dies resultiert in einem Anstieg des Triplett-Peaks. Im Rahmen eines einfachen Modells leiten Unipan *et al.* einen Wert von $P_S = (-90 \pm 7)\%$ für die Spin-Polarisation einer Ni(110)-Oberfläche bei Raumtemperatur ab. Trotz Sensitivität auf unterschiedliche Bereiche der Zustandsdichte der Oberfläche werden die Messungen als im Einklang mit spin-aufgelösten Photoemissionsstudien an der Schwelle [196] und Elektroneneinfang-Experimenten von Rau *et al.* [324–326]⁹ gewertet [56, 57, 59]. Für die Spin-Polarisation der Fe(110)-Oberfläche leiten Unipan *et al.* einen Wert von etwa 40% ab [58, 59].

Da das erste Elektron bei der Neutralisation von He²⁺ tief aus dem Leitungsband und weitere transferierte Elektronen in einem Bereich von der Fermi-Energie bis zu etwa 2 eV unterhalb E_F entstammen und der Elektroneneinfang in der Vakuumregion vor der Oberfläche lokalisiert ist, ist die

⁹Auf Basis des aktuellen Verständnisses des Elektroneneinfangs von atomaren Projektilen an Oberflächen werden die Ergebnisse von Rau *et al.* [324–326] als nicht haltbar angesehen [3, 327, 336].

von Unipan *et al.* abgeleitete hohe Spin-Polarisation im Widerspruch zu theoretischen Rechnungen (siehe Abschnitt 3.2.3).¹⁰ Des Weiteren ergeben sich erhebliche Diskrepanzen zu anderen Experimenten [3, 61, 327–329, 336].¹¹

Dennoch wurde aufgrund der überzeugenden Messdaten für diese Arbeit zunächst davon ausgegangen, dass MECS interessante Informationen über den Magnetismus von Oberflächen mit einer hohen Sensitivität auf die Vakuumregion vor der Oberfläche liefern kann. Die Interpretation der Daten durch Unipan *et al.* im Rahmen einer mikroskopischen Modellierung weist einige Schwächen auf:¹²

- Zur Beschreibung des Elektronentransfers in doppelt-angeregte He-Zustände werden Konzepte für hochgeladene Ionen verwendet, die für ein- bis zweifach geladene Ionen nicht anwendbar sind. So wird angenommen, dass der erste Elektronentransfer bei einem Abstand von etwa 11,4 a.u. zur Bildebene durch Tunneln eines Elektrons nahe E_F erfolgt. Bei diesem Abstand sind die 3ℓ -Zustände des He^+ -Ions aufgrund der in diesem Bereich klassischen und damit genau bekannten Bildladungswechselwirkung bereits deutlich über E_F verschoben während die Formierung von He^+ -Zuständen der 2ℓ -Konfiguration aufgrund der hohen Potentialbarriere noch nicht erfolgen kann (siehe oben). Es existiert somit kein Endzustand für den angenommenen Elektronentransfer. Der ebenfalls als definiert angenommene Abstand für den zweiten Elektronentransfer von etwa 8,5 a.u. ist somit obsolet. Wie oben beschrieben wird erwartet, dass die Elektronen bei einem Abstand von etwa 5 a.u. zur Bildebene kurz nacheinander eingefangen werden.
- Die angenommene Austrittsarbeit für die saubere Ni(110)-Oberfläche $W = 5,05$ eV [57, 59] ist nicht korrekt (siehe Tabelle 3.2). Dies hat erhebliche Konsequenzen, da die Besetzung der He^{**} -Zustände zu einem wesentlichen Teil durch deren energetische Lage in Bezug auf das Fermi-Niveau bestimmt wird.
- Die verwendeten Niveaushiftungen sind bereits im klassischen Bereich nicht korrekt, da der dominante Term $\Delta E_a^{X^q}(z) = \frac{2Z-1}{4(z-z_{\text{BE}})}$ (Gleichung (4.6)) nicht verwendet wird [57, 59]. Des Weiteren wird mit einer abstandsabhängigen Rumpfladung $Z(z)$ gearbeitet [51], deren Abstandsabhängigkeit bei der Berechnung des Bildpotentials durch Integration der Bildkraft (Produktregel) nicht berücksichtigt wird. Selbst

¹⁰Auch im Fall des korrelierten resonanten Zweielektroneneinfangs können aus energetischen Gründen nicht beide Elektronen einem Bereich nahe E_F entstammen.

¹¹Da im Rahmen dieser Arbeit gezeigt wird, dass die Experimente von Unipan *et al.* keine magnetischen Eigenschaften der Oberfläche abbilden, wird hier auf eine detaillierte Diskussion von Experimenten zum Magnetismus der untersuchten Oberflächen verzichtet.

¹²Für eine detaillierte Beschreibung des Modells von Unipan *et al.* wird auf [56–59, 337] verwiesen.

bei korrekter Berechnung der Niveauverschiebungen anhand der Konzepte aus [51] werden diese im Fall von einfach-angeregten He-Atomen und dem He-Grundzustand, für die detaillierte theoretische Rechnungen bzw. auch Messungen existieren (siehe Teil II), im klassischen Bereich großer Abstände zwar korrekt, aber im hier relevanten Bereich nahe der Oberfläche auch nicht näherungsweise korrekt beschrieben.

- Die durch das Projektil induzierte Spin-Polarisation der Oberfläche beim zweiten Elektroneneinfang [61–66, 273–280] wird vernachlässigt.
- Das Modell des freien Atoms stellt eine grobe Näherung dar. Die Eigenschaften der Zustände vor der Oberfläche in der verwendeten Form sind in Frage zu stellen.

Deshalb war im Rahmen dieser Arbeit zunächst geplant, die experimentellen Ergebnisse von Unipan *et al.* zu verifizieren und durch weitere Messungen zu ergänzen. Auf dieser Basis sollte dann eine verbesserte mikroskopische Modellierung der Daten erarbeitet werden, die robuste Schlüsse auf den Oberflächenmagnetismus zulassen würde. Es zeigte sich, dass die von Unipan *et al.* beobachteten Effekte auf Verunreinigungen der Oberflächen mit Adsorbaten zurückzuführen sind und somit kein Studium des Oberflächenmagnetismus erfolgte.

Kapitel 13

Experimentelle Daten

In diesem Kapitel werden experimentelle Daten zur Autoionisation von doppelt-angeregten He-Atomen in $2\ell 2\ell'$ -Konfigurationen bei der Streuung von He^{2+} an sauberen und Adsorbat-bedeckten Ni(110)- und Fe(110)-Oberflächen vorgestellt. Ebenso wie in den Arbeiten von Unipan *et al.* [56–59] erfolgen die Untersuchungen durch Messung von Autoionisationspeaks in Elektronenspektren. Details zum experimentellen Aufbau, zur Präparation der Oberflächen und zur Oberflächenanalytik sind in den Kapiteln 2 und 3 beschrieben.

Zunächst werden Daten für die Ni(110)-Oberfläche diskutiert. Diese steht im Zentrum der Arbeiten von Unipan *et al.* und zeigt die am deutlichsten ausgeprägten Signaturen bei Veränderung der Targettemperatur. Im Anschluss folgen Studien zur AuI an Adsorbat-bedeckten Oberflächen und Sauerstoff-Überstrukturen auf Ni(110). Dann werden Daten zur Fe(110)-Oberfläche analysiert, für die ebenfalls von Unipan *et al.* deutliche Signaturen für vermeintlichen Ferromagnetismus der Oberfläche in den Autoionisationsspektren berichtet wurden.

13.1 He^{**} - Ni(110): Formierung und Autoionisation

13.1.1 Saubere Ni(110)-Oberfläche

Abbildung 13.1 zeigt normierte Elektronenspektren (Untergrund nicht abgezogen) im Energiebereich der AuI-Peaks für die Streuung von $E = 64$ eV (links) und $E = 124$ eV (rechts) $^4\text{He}^{2+}$ unter $\Phi_{\text{ein}} = 10^\circ$ und $\Phi_{\text{ein}} = 20^\circ$ an einer frisch präparierten Ni(110)-Oberfläche. Die Bereiche, in denen Singulett- und Triplett-Peak erwartet werden, sind grau unterlegt. In klarem Kontrast zu den Daten von Unipan *et al.* (siehe z. B. Abbildung 12.3) wird bei $T = 300$ K in allen Fällen ausschließlich der Singulett-Peak beobachtet. Des Weiteren sind die Elektronenspektren für $T = 300$ K, $T = 630$ K >

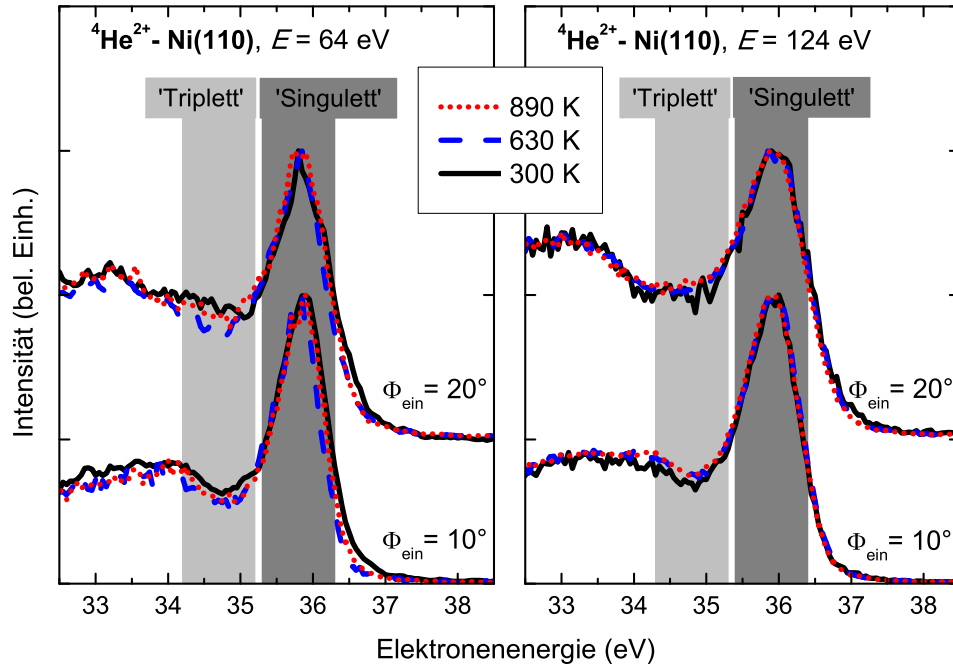


Abbildung 13.1: Normierte Elektronenspektren (Untergrund nicht korrigiert) für Streuung von $E = 64$ eV (links) und $E = 124$ eV (rechts) ${}^4\text{He}^{2+}$ unter $\Phi_{\text{ein}} = 10^\circ$ und $\Phi_{\text{ein}} = 20^\circ$ an frisch präparierter sauberer Ni(110)-Oberfläche. Schwarze durchgezogene Kurven: $T = 300$ K, blaue gestrichelte Kurven: $T = 630$ K $> T_C = 627$ K, rote gepunktete Kurven: $T = 890$ K $\gg T_C$. Energiebereiche des Singulett- und Triplet-Peaks grau unterlegt. Daten der Übersichtlichkeit halber vertikal versetzt.

$T_C = 627$ K und $T = 890$ K $\gg T_C$ deckungsgleich. Elektronenspektren für die Streuung von ${}^3\text{He}^{2+}$ und ${}^4\text{He}^{2+}$ mit Energien $E = 64$ – 1000 eV und Einfallswinkeln $\Phi_{\text{ein}} = 5$ – 30° an wohlpräparierten atomar ebenen¹ sauberen Ni(110)-Oberflächen zeigen, unabhängig davon, ob die Oberfläche vor der Messung magnetisiert oder durch Heizen über T_C bzw. ein Wechselfeld entmagnetisiert wurde, weder einen definierten Triplet-Peak noch eine Abhängigkeit von der Targettemperatur (weitere Spektren für die saubere Ni(110)-Oberfläche sind in [338, 339] und Abbildung 13.2 gezeigt). Es gelang in keiner Phase der Experimente, die Daten von Unipan *et al.* an einer *sauberen* Ni(110)-Oberfläche zu reproduzieren.

13.1.2 Adsorbat-bedeckte Ni(110)-Oberfläche

Vergleichbare Elektronenspektren wurden ausschließlich für Adsorbat-bedeckte Ni(110)-Oberflächen beobachtet. In Abbildung 13.2 sind Elektronenspektren für die Streuung von ${}^3\text{He}^{2+}$ mit den angegebenen Parametern an einer frisch präparierten sauberen Ni(110)-Oberfläche (links) und einer

¹aber auch an rauen (nach Sputtern nicht ausgeheilt)

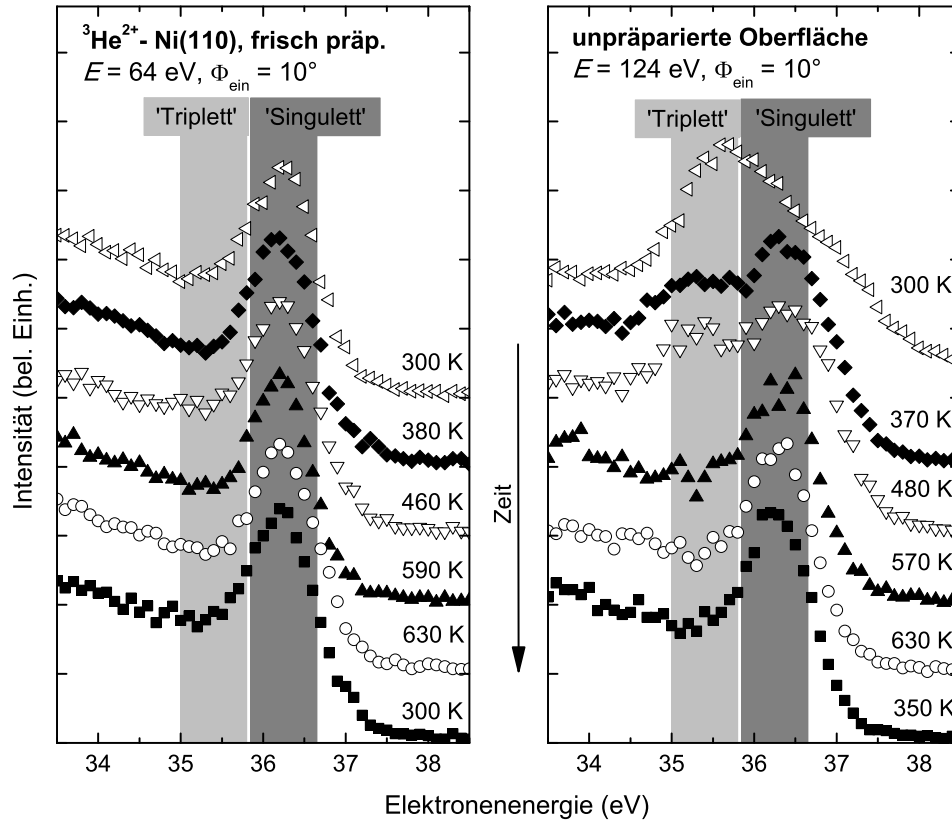


Abbildung 13.2: Normierte Elektronenspektren (Untergrund nicht korrigiert) für Streuung von $^3\text{He}^{2+}$ mit angegebenen Parametern an frisch präparierter sauberer Ni(110)-Oberfläche (links) und fünf Tage unpräparierter Ni(110)-Oberfläche (rechts) für Targettemperaturen im Bereich von Raumtemperatur bis über T_C . Energiebereiche des Singulett- und Triplett-Peaks grau unterlegt. Daten der Übersichtlichkeit halber vertikal versetzt. Zeitabfolge der Messungen durch Pfeil symbolisiert.

unpräparierten Ni(110)-Oberfläche (rechts) gezeigt. Für letztere wurde das Target zunächst präpariert und dann fünf Tage lang bei einem Druck von 1×10^{-10} mbar in der UHV-Kammer belassen.² Während für die saubere Ni(110)-Oberfläche temperaturunabhängige vom Singulett-Peak dominierte Elektronenspektren ohne messbare Intensität des Triplett-Peaks beobachtet werden, ergibt sich für die verschmutzte Oberfläche ein anderes Verhalten, wie es von Unipan *et al.* berichtet wurde: Bei Raumtemperatur wird zunächst ein dominanter Triplett-Peak beobachtet (offene linksgerichtete Dreiecke (oben)). Bei Erwärmung des Targets sinkt dessen Intensität im Vergleich zum Singulett-Peak graduell ab, bis für $T = 630 \text{ K} > T_C$ aus-

²kein Betrieb der Titansublimationspumpe in dieser Zeit; Basisdruck bei den Messungen einige 10^{-11} mbar

schließlich der Singulett-Peak verbleibt (offene Kreise). Dieses Verhalten ist nicht reversibel. Beim anschließenden Abkühlen der Oberfläche bleibt das Spektrum unverändert (volle Quadrate), denn die Adsorbate wurden durch das Heizen des Targets von der Oberfläche entfernt. Bei einem nicht hinreichend guten Basisdruck in der UHV-Kammer könnte das Target während des Abkühlens wieder mit Adsorbaten belegt werden, sodass sich ein reversibles Verhalten ergeben würde, das als magnetisches Signal fehlinterpretiert werden könnte.

Aufgrund dieser Beobachtungen wurde der Einfluss einer Belegung des Targets mit Adsorbaten gezielt untersucht. Dazu wurde Ni(110) definierten Dosen von verschiedenen Gasen (H_2 , CO_2 , CO , O_2) ausgesetzt. Im Fall der Adsorption von O_2 ergaben sich die größten Ähnlichkeiten mit den Daten von Unipan *et al.* Abbildung 13.3 zeigt AuI-Spektren (linearer Untergrund abgezogen) für die Streuung von $^3\text{He}^{2+}$ -Ionen mit $E = 124$ eV und $\Phi_{\text{ein}} = 10^\circ$ an einer Ni(110)-Oberfläche bei Raumtemperatur als Funktion der O_2 -Dosis. Mit zunehmender O_2 -Dosis steigt die relative Intensität des Triplett-Peaks an und sättigt schließlich für Dosen $\gtrsim 0,3$ L (1 L = 1 Langmuir = 1×10^{-6} torr s = $1,33 \times 10^{-6}$ mbar s). Für die Erzeugung eines intensiven Triplett-Peaks genügen bereits Dosen von etwa 0,1 L. Bei einem O_2 -Partialdruck von 1×10^{-10} mbar sind solche Expositionen schon nach 22 Minuten erreicht. Typischen Zeitkonstanten für die Messung von AuI-Spektren für einige Targettemperaturen sind deutlich länger.

Der Anstieg des Triplett-Peaks mit steigender O_2 -Dosis ist auf die mit der Adsorption verbundene Erhöhung der Austrittsarbeit der Oberfläche zurückzuführen.³ Da sich die Energieniveaus der zum Singulett-Peak beitragenden Terme in der Nähe von E_F befinden, wird deren Besetzung bei steigender Austrittsarbeit unterdrückt und die Intensität des Singulett-Peaks reduziert. Abbildung 13.4 belegt diesen Zusammenhang durch den direkten Vergleich der Austrittsarbeit (volle Kreise, siehe Abschnitt 3.2.5) mit dem durch Anpassung von zwei Gaußkurven an die AuI-Spektren aus Abbildung 13.3 bestimmten Intensitätsverhältnis von Triplett- zu Singulett-Peak (offene Kreise). Die direkte Korrespondenz von Austrittsarbeit und Intensitätsverhältnis ist offensichtlich. Das Kontaktpotential zwischen Target und Elektronenspektrometer folgt der Erhöhung der Austrittsarbeit des Targets bei O_2 -Adsorption. Da das Kontaktpotential zwischen Target und Spektrometer bei der Messung der in dieser Arbeit gezeigten Elektronenspektren nicht korrigiert wurde⁴, resultiert dies in einer Verschiebung des Elektronenspektrums zu höheren Energien, die insbesondere anhand der Verschiebung des Singulett-Peaks bzw. der Hochenergiekante zu erkennen ist (siehe Abbildungen 13.2 und 13.3).

³Da die Spin-Polarisation der Oberfläche durch Adsorption von O_2 verringert wird [61, 340, 341], kommt diese als Ursache für den Anstieg des Triplett-Peaks nicht in Frage.

⁴Die Austrittsarbeit des Spektrometers $W_{\text{Spektrometer}} = (4,7 \pm 0,3)$ eV (siehe Abschnitt 2.3.3) fällt praktisch mit der Austrittsarbeit des sauberen Ni(110)-Targets zusammen.

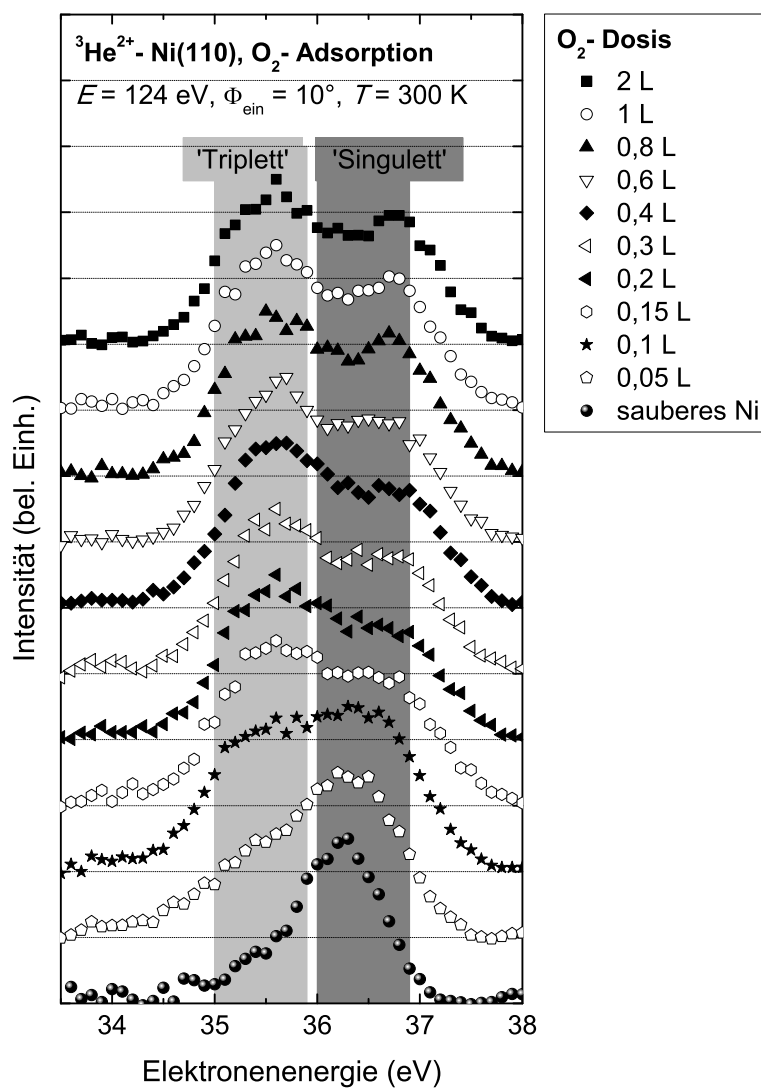


Abbildung 13.3: Normierte Elektronenspektren (linearer Untergrund subtrahiert) für Streuung von $^3\text{He}^{2+}$ mit $E = 124 \text{ eV}$ und $\Phi_{\text{ein}} = 10^\circ$ an Adsorbat-belegter Ni(110)-Oberfläche für verschiedene O₂-Dosen im Bereich 0–2 L bei $T = 300 \text{ K}$. Energiebereiche des Singulett- und Triplett-Peaks grau unterlegt. Daten der Übersichtlichkeit halber vertikal versetzt.

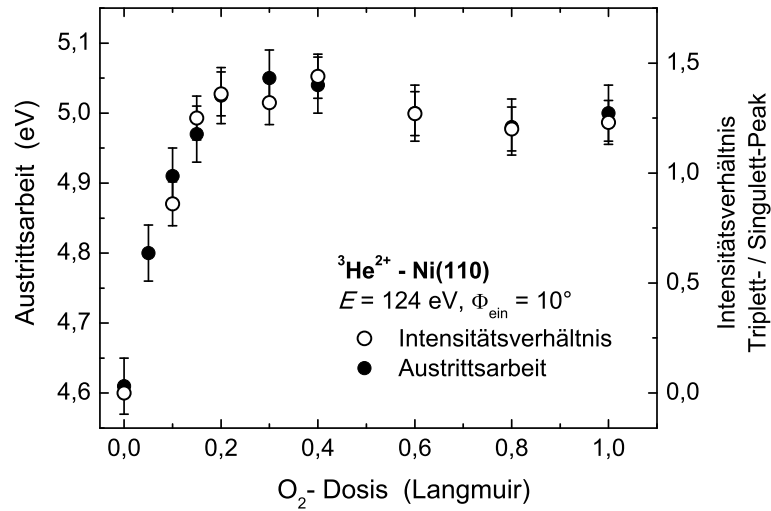


Abbildung 13.4: Austrittsarbeit (volle Kreise, linke Achse) und Intensitätsverhältnis von Triplett- zu Singulett-Peak (offene Kreise, rechte Achse) aus Anpassung von zwei Gaußkurven an Daten aus Abbildung 13.3 als Funktion der O₂-Dosen einer Ni(110)-Oberfläche.

Eine O-bedeckte Ni(110)-Oberfläche zeigt im gesamten hier relevanten Temperaturbereich eine Reihe von Veränderungen, die mit einer kontinuierlichen Reduktion der Austrittsarbeit beim Heizen der Oberfläche einhergehen [223]. Im Temperaturbereich bis etwa 500 K ordnet sich der Sauerstoff an der Oberfläche um. Für $500 \text{ K} < T \lesssim T_C$ wird der Sauerstoff im Volumen des Kristalls gelöst. Dieser Vorgang ist nahe der Curie-Temperatur abgeschlossen. Für $T \gtrsim T_C$ ist kein Sauerstoff an der Oberfläche mehr vorhanden [223]. Temperaturabhängige AuI-Spektren nach Adsorption von 0,2 L (links) und 0,4 L O₂ (rechts) auf der Ni(110)-Oberfläche für die Streuung von $^3\text{He}^{2+}$ -Ionen mit $E = 124 \text{ eV}$ und $\Phi_{\text{ein}} = 10^\circ$ sind in Abbildung 13.5 zusammengestellt. Für $T = 300 \text{ K}$ (offene linksgerichtete Dreiecke) ergibt sich in beiden Fällen ein dominanter Triplett-Peak, dessen relative Intensität bei Erhöhung der Targettemperatur graduell fällt. Oberhalb der Curie-Temperatur (offene Kreise) liegt kein Sauerstoff mehr an der Oberfläche vor, und der Singulett-Peak dominiert das Spektrum. Nach Abkühlung der Oberfläche auf $T = 300 \text{ K}$ (volle Quadrate) ist das Spektrum unverändert. Auch hier ist die Verschiebung der Flanke bei hohen Energien durch das Kontaktpotential deutlich zu erkennen. Vergleichbare Effekte treten auch in den AuI-Spektren von Unipan *et al.* auf (siehe z. B. Abbildung 12.3).

Ein direkter Vergleich von untergrundkorrigierten AuI-Spektren aus dieser Arbeit (Symbole, obere Energieskala, $^3\text{He}^{2+}$, $E = 124 \text{ eV}$, $\Phi_{\text{ein}} = 10^\circ$) und Daten von Unipan *et al.* [58] (Kurven, untere Energieskala⁵, He^{2+} ,

⁵Die Energieskalen sind um einige $\frac{1}{10} \text{ eV}$ gegeneinander verschoben, sind aber im Rah-

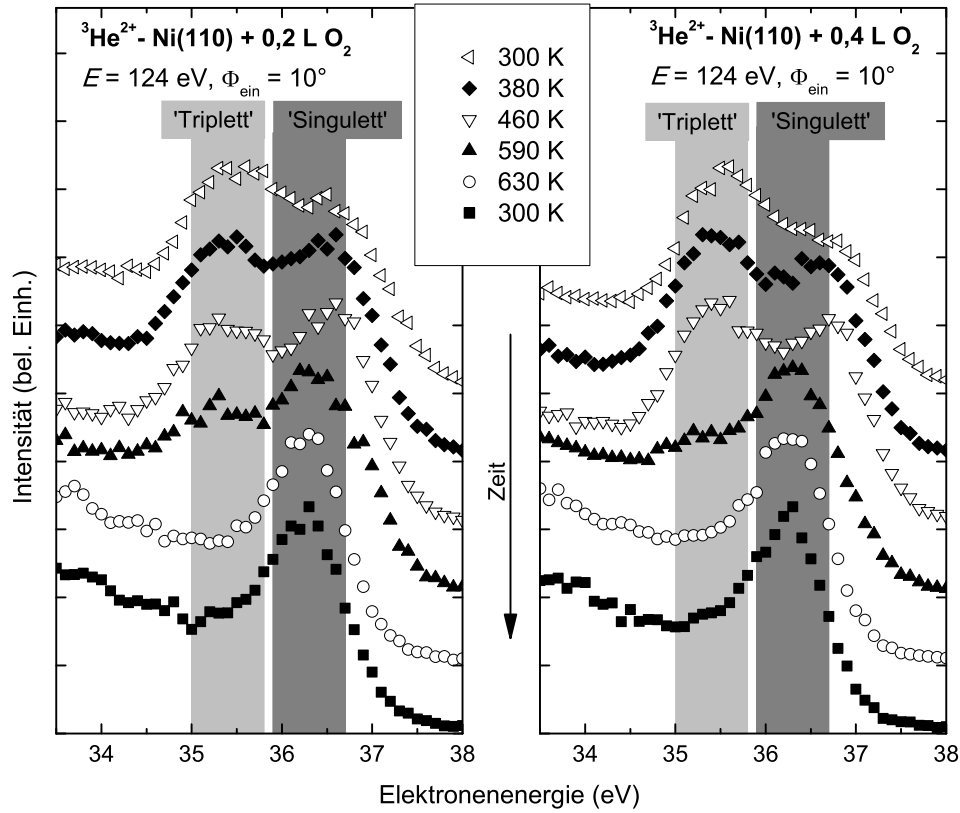


Abbildung 13.5: Normierte AuI-Spektren (Untergrund nicht korrigiert) nach Adsorption von 0,2 L (links) und 0,4 L O₂ (rechts) auf Ni(110)-Oberfläche für Streuung von ³He²⁺-Ionen mit $E = 124$ eV und $\Phi_{\text{ein}} = 10^\circ$. Energiebereiche des Singulett- und Triplet-Peaks grau unterlegt. Daten der Übersichtlichkeit halber vertikal versetzt. Zeitabfolge der Messungen durch Pfeil symbolisiert.

$E = 100$ eV, $\Phi_{\text{ein}} = 15^\circ$) ist in Abbildung 13.6 gezeigt. Die Spektren für die saubere Ni(110)-Oberfläche aus dieser Arbeit (volle Kreise) und für $T > T_C$ von Unipan *et al.* (durchgezogene Kurve) stimmen überein.⁶ Ebenso ist dies für die mit 0,1 L O₂ verunreinigte Oberfläche aus dieser Arbeit (offene Kreise) und die nach Aussage der Autoren saubere Oberfläche bei $T = 320$ K von Unipan *et al.* (gestrichelte Kurve) der Fall. Die quantitative Übereinstimmung dieser Spektren inklusive der Kontaktpotentialeffekte unterstützt die

men der Genauigkeit der Bestimmung der Austrittsarbeit des Spektrometers (siehe Abschnitt 2.3.3) im Einklang. Bei Korrektur des Kontaktpotentials zwischen Target und Spektrometer in den Spektren von Unipan *et al.* um die Abweichung des von Unipan verwendeten falschen Werts $W = 5,05$ eV [57, 59] der Austrittsarbeit zum korrekten Wert der sauberen Ni(110)-Oberfläche würden die Energieskalen zusammenfallen.

⁶Die leichten Abweichungen bei niedrigen Energien könnten auf verbleibende Verunreinigungen der Oberfläche von Unipan *et al.* oder auch die Modellierung des Untergrunds der Spektren zurückzuführen sein.

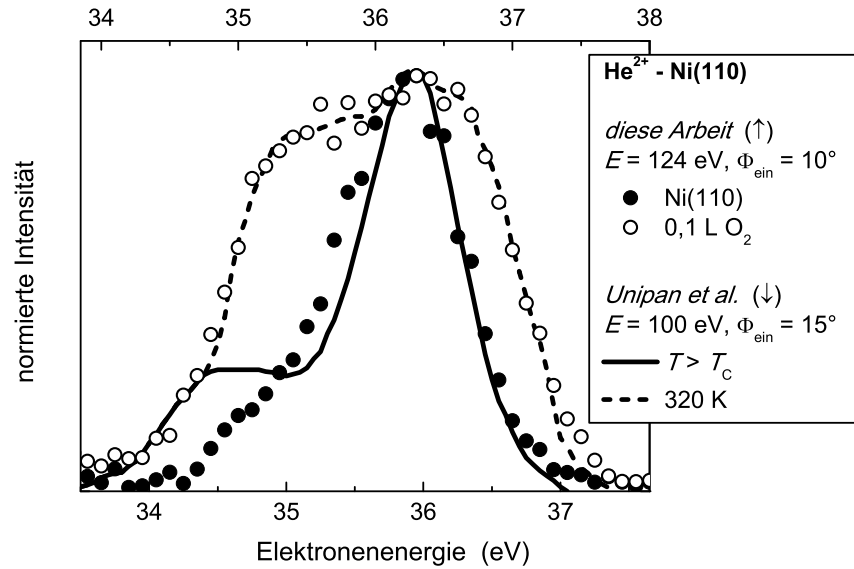


Abbildung 13.6: Direkter Vergleich von untergrundkorrigierten AuI-Spektren aus dieser Arbeit (Symbole, obere Energieskala, ${}^3\text{He}^{2+}$, $E = 124$ eV, $\Phi_{\text{ein}} = 10^\circ$) und Daten von Unipan *et al.* [58] (Kurven, untere Energieskala, He^{2+} , $E = 100$ eV, $\Phi_{\text{ein}} = 15^\circ$). Volle (offene) Kreise: saubere (nach Dosis von 0,1 L mit O_2 belegte) Ni(110)-Oberfläche bei $T = 300$ K aus dieser Arbeit. Durchgezogene (gestrichelte) Kurve: nach Aussage von Unipan *et al.* saubere Ni(110)-Oberfläche für $T > T_C$ ($T = 320$ K).

Vermutung, dass die von Unipan *et al.* beobachteten magnetischen Signale auf Verunreinigungen der Oberfläche zurückzuführen sind.

AuI-Spektren für die Streuung von ${}^4\text{He}^{2+}$ - (Symbole) und ${}^3\text{He}^{2+}$ -Ionen (Kurven) mit $E = 124$ eV an O-bedeckten Ni(110)-Oberflächen (links: 0,2 L; rechts: 0,4 L) bei $T = 300$ K unter verschiedenen Einfallswinkeln $\Phi_{\text{ein}} = 5$ – 20° sind in Abbildung 13.7 gezeigt. Spektren für die Streuung der beiden Isotope sind jeweils deckungsgleich. Mit steigendem Einfallswinkel steigt die relative Intensität des Triplett-Peaks an. Ähnliche Daten wurden in den Arbeiten von Unipan *et al.* zur Ableitung von Spin-Korrelationslängen verwendet. Aufgrund der Unterdrückung der ohnehin geringen Spinpolarisation einer Ni(110)-Oberfläche in der Vakuumregion vor der Oberfläche (siehe Abschnitt 3.2.3) durch den adsorbierten Sauerstoff [61, 340, 341] ist diese Interpretation hier nicht sinnvoll. Stattdessen wird dieses Verhalten den unterschiedlichen Zeitregimen bei der Annäherung an die Oberfläche zugeschrieben. Durch Modifikation des Einfallswinkels werden die Geschwindigkeit der Annäherung an die Oberfläche, die relevanten Ladungstransfer- und AuI-Abstände sowie die für AuI-Zerfälle zur Verfügung stehenden Zeiten verändert. Aufgrund der unterschiedlichen (nicht genau bekannten) Lage der Terme in Bezug auf die Fermi-Energie und der unterschiedlichen (ebenfalls

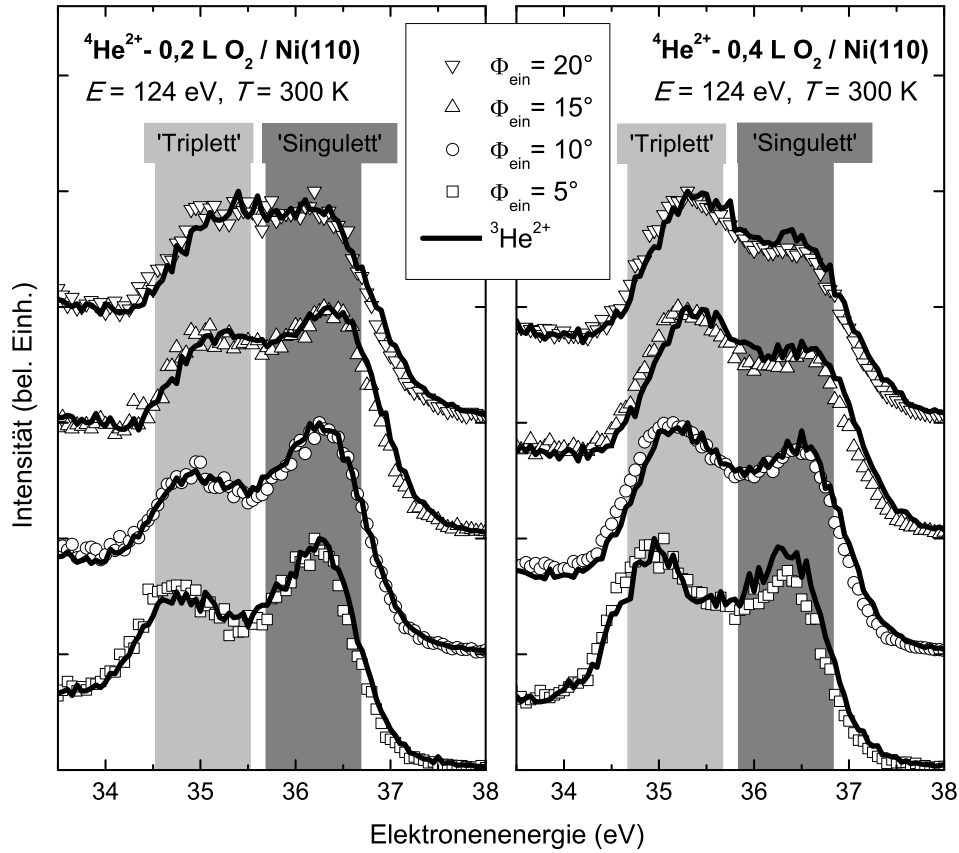


Abbildung 13.7: Normierte AuI-Spektren (Untergrund nicht korrigiert) für Streuung von $^4\text{He}^{2+}$ - (Symbole) und $^3\text{He}^{2+}$ -Ionen (Kurven) mit $E = 124$ eV an O-bedeckten Ni(110)-Oberflächen (links: 0,2 L; rechts: 0,4 L) bei $T = 300$ K unter verschiedenen Einfallswinkeln $\Phi_{\text{ein}} = 5\text{--}20^\circ$. Energiebereiche des Singulett- und Triplett-Peaks grau unterlegt. Daten der Übersichtlichkeit halber vertikal versetzt.

vor der Oberfläche möglicherweise modifizierten und deshalb nicht exakt bekannten) AuI-Lebensdauern ergeben sich deshalb vielfältige Erklärungsmöglichkeiten. Für eine weitere Diskussion wird auf Kapitel 14 verwiesen.

13.1.3 Sauerstoff-Überstrukturen auf Ni(110)

Die Wechselwirkung von doppelt-angeregten He-Atomen in $2\ell 2\ell'$ -Konfigurationen („hohle Atome“) mit Oberflächen stellt ein interessantes Forschungsgebiet der Atom-Oberflächen-Wechselwirkung dar [3, 3, 6, 13, 13, 51–59, 298, 319, 320, 330]. Definierte Studien setzen die exakte Kenntnis der Struktur der Oberfläche voraus. Deshalb wurden die Experimente zur AuI um Studien an $p(2\times 1)$ - und $p(3\times 1)$ -Sauerstoff-Überstrukturen auf Ni(110) erweitert. Für Details bezüglich der Präparation und Struktur der Oberflächen wird auf [138] verwiesen. Die Austrittsarbeit der $p(2\times 1)$ -Struktur auf

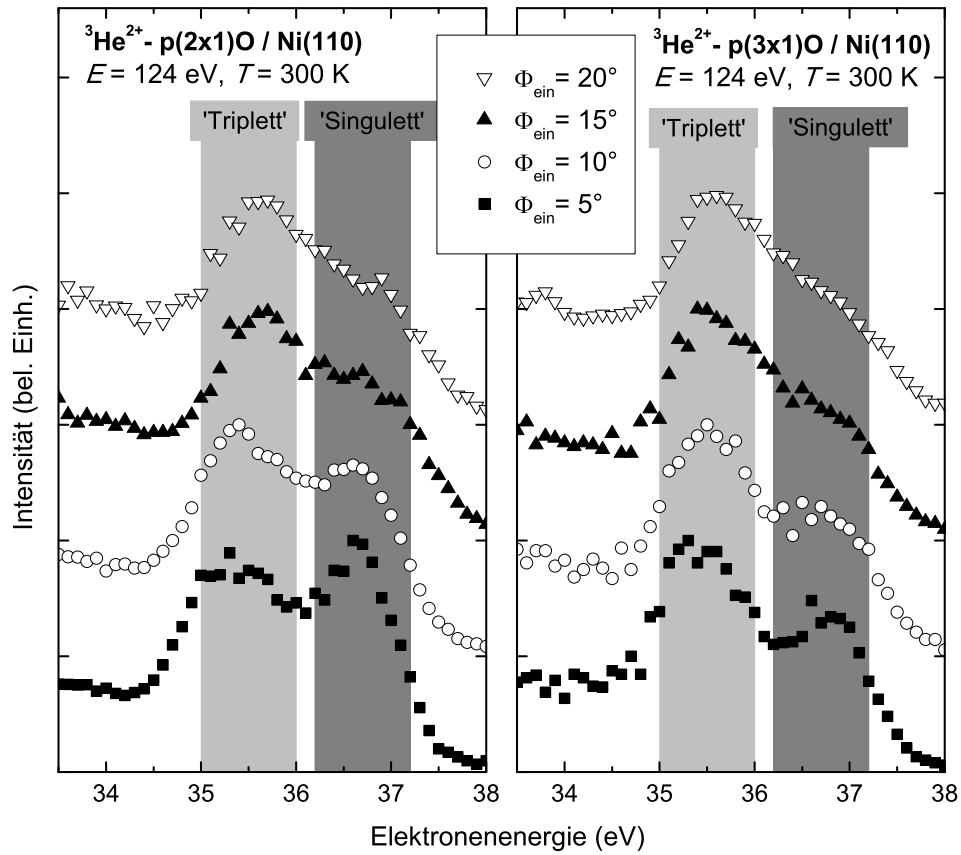


Abbildung 13.8: Normierte AuI-Spektren (Untergrund nicht korrigiert) für Streuung von ${}^3\text{He}^{2+}$ mit $E = 124$ eV unter verschiedenen Einfallswinkeln $\Phi_{\text{ein}} = 5\text{--}20^\circ$ an $p(2\times 1)$ - (links) und $p(3\times 1)$ -Sauerstoff-Überstrukturen (rechts) auf Ni(110) bei $T = 300$ K. Energiebereiche des Singulett- und Triplett-Peaks grau unterlegt. Daten der Übersichtlichkeit halber vertikal versetzt.

Ni(110) wurde zu $W = (4,94 \pm 0,04)$ eV bestimmt. Für die $p(3\times 1)$ -Struktur auf Ni(110) ist $W = (5,02 \pm 0,04)$ eV. AuI-Spektren für die Streuung von ${}^3\text{He}^{2+}$ mit $E = 124$ eV unter verschiedenen Einfallswinkeln $\Phi_{\text{ein}} = 5\text{--}20^\circ$ an $p(2\times 1)$ - (links) und $p(3\times 1)$ -Sauerstoff-Überstrukturen (rechts) auf Ni(110) bei $T = 300$ K sind in Abbildung 13.8 gezeigt. Die Spektren ordnen sich gut in die in Abbildung 13.4 gezeigte Abhängigkeit des Triplett- zu Singulett-Peakverhältnisses von der Austrittsarbeit ein und weisen eine ausgeprägte Winkelabhängigkeit auf. Ähnlich wie in Abbildung 13.7 steigt die Intensität des Triplett-Peaks im Vergleich zum Singulett-Peak mit steigendem Einfallswinkel an. Diese Abhängigkeiten beinhalten detaillierte Informationen zur Lage und zum Zerfall doppelt-angeregter Zustände des He-Atoms vor der Oberfläche und könnten zu einem detaillierten Test theoretischer Modellrechnungen dienen.

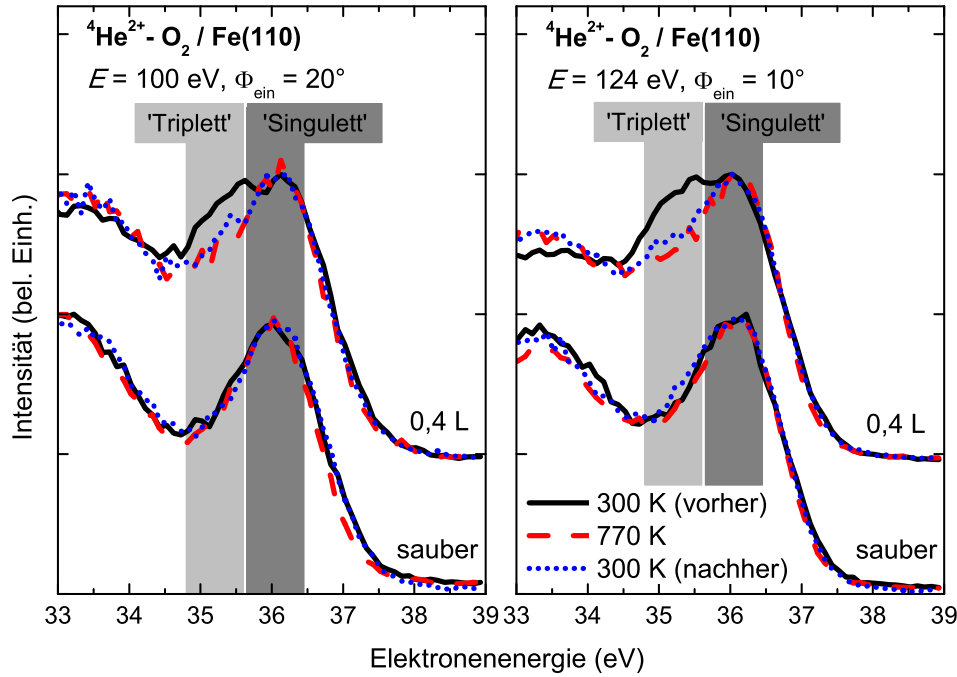


Abbildung 13.9: Normierte Elektronenspektren (Untergrund nicht korrigiert) für Streuung von $^4\text{He}^{2+}$ mit $E = 100 \text{ eV}$ und $\Phi_{\text{ein}} = 20^\circ$ (links) bzw. $E = 124 \text{ eV}$ und $\Phi_{\text{ein}} = 10^\circ$ (rechts) an sauberen (unten) und Sauerstoff-bedeckten ($0,4 \text{ L O}_2$, oben) Fe(110)-Oberflächen. Schwarze durchgezogene Kurve: Messung nach Präparation der Oberfläche bei $T = 300 \text{ K}$. Rote gestrichelte Kurve: Messung im Anschluss bei $T = 770 \text{ K}$. Blaue gepunktete Kurve: Messung nach Abkühlen des Targets bei $T = 300 \text{ K}$. Energiebereiche des Singulett- und Triplet-Peaks grau unterlegt. Daten der Übersichtlichkeit halber vertikal versetzt.

13.2 He^{**} - Fe(110): Formierung und Autoionisation

Studien des Ferromagnetismus mit der MECS-Methode wurden von Unipan *et al.* auch an einer Fe(110)-Oberfläche durchgeführt [58, 59]. Ebenso wie an Ni(110) (siehe z. B. Abbildung 12.3) wurde dabei bei Raumtemperatur ein, im Vergleich zu den Daten an Ni(110) deutlich schwächer ausgeprägter, Triplet-Peak beobachtet, dessen relative Intensität beim Heizen der Oberfläche auf bis zu $T = 800 \text{ K}$ abnahm. Auf Basis der Daten wurde eine Spin-Polarisation der Fe(110)-Oberfläche von etwa 40% abgeleitet [58, 59]. Analog zum Fall der sauberen Ni(110)-Oberfläche zeigen sich auch diese Daten als nicht reproduzierbar. Vergleichbare AuI-Spektren konnten nur für eine Adsorbat-belegte Fe(110)-Oberfläche beobachtet werden.

In Abbildung 13.9 sind Elektronenspektren für die Streuung von $^4\text{He}^{2+}$

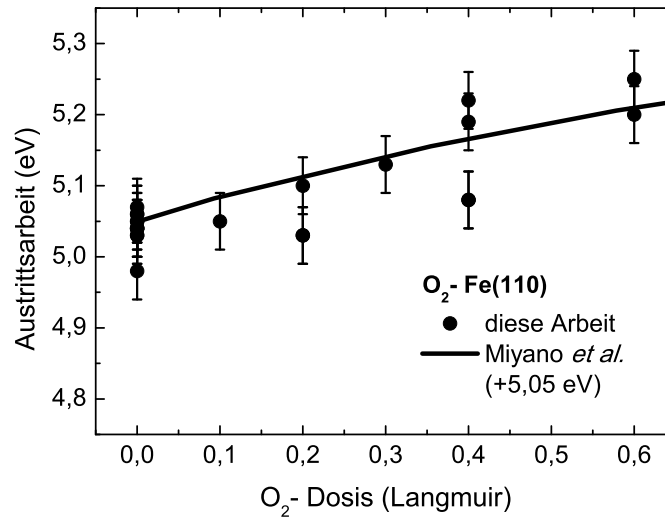


Abbildung 13.10: Austrittsarbeit der Fe(110)-Oberfläche als Funktion der O₂-Dosis. Kreise: diese Arbeit. Kurve: Austrittsarbeitsänderung von Miyano *et al.* [342] verschoben um Austrittsarbeit der sauberen frisch präparierten Fe(110)-Oberfläche.

mit $E = 100$ eV und $\Phi_{\text{ein}} = 20^\circ$ (links)⁷ bzw. $E = 124$ eV und $\Phi_{\text{ein}} = 10^\circ$ (rechts) an sauberen und Sauerstoff-bedeckten Fe(110)-Oberflächen gezeigt. Zunächst wurden Messungen an frisch präparierten Oberflächen (durchgezogene schwarze Kurven) durchgeführt. Dann wurden Spektren am geheizten Target ($T = 770$ K, gestrichelte rote Kurven) aufgenommen. Im Anschluss erfolgte eine erneute Messung bei Raumtemperatur (blaue gepunktete Kurven). Diese Temperaturzyklen wurden für die saubere Fe(110)-Oberfläche (unten) und nach Exposition der sauberen Fläche mit 0,4 L O₂ (oben) gefahren.

Ebenso wie im Fall von Ni(110) sind die AuI-Spektren für die saubere Fe(110)-Oberfläche von einem Singulett-Peak dominiert und zeigen in klarem Gegensatz zu den Daten von Unipan *et al.* keine Temperaturabhängigkeit. Vergleichbare Spektren mit einem analogen Temperaturverhalten, wie sie von Unipan *et al.* berichtet wurden, werden wiederum nach Adsorption von O₂ beobachtet. Im Gegensatz zur Ni(110)-Oberfläche desorbiert der Sauerstoff beim Heizen der Oberfläche nicht vollständig und der Triplett-Peak ist nach dem Heizen nicht auf die Intensität für die saubere Fläche reduziert. Die Spektren für die geheizte Oberfläche und die im Anschluss abgekühlte Oberfläche sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch, sodass trotz eines verbleibenden schwachen Triplett-Peaks keine Temperaturabhängigkeit beobachtet wird, die als magnetisches Signal interpretiert werden könnte.

Die Austrittsarbeit als Funktion der O₂-Dosis für eine Fe(110)-Oberfläche (volle Kreise) ist in Abbildung 13.10 gezeigt. Sie ist in guter Übereinstim-

⁷Dies entspricht den von Unipan *et al.* in [58] verwendeten Parametern.

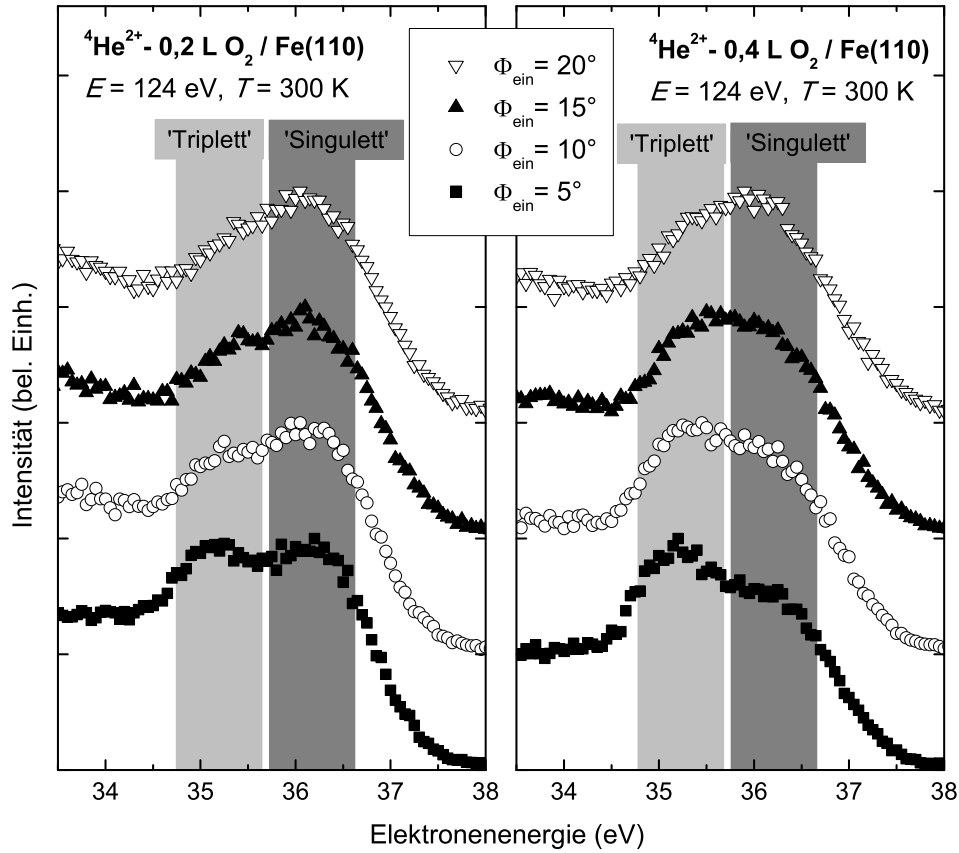


Abbildung 13.11: Normierte AuI-Spektren (Untergrund nicht korrigiert) für Streuung von $^4\text{He}^{2+}$ -Ionen mit $E = 124$ eV an O-bedeckten Fe(110)-Oberflächen (links: 0,2 L; rechts: 0,4 L) bei $T = 300$ K unter verschiedenen Einfallswinkeln $\Phi_{\text{ein}} = 5$ – 20° . Energiebereiche des Singulett- und Triplet-Peaks grau unterlegt. Daten der Übersichtlichkeit halber vertikal versetzt.

mung mit Messungen der Austrittsarbeitänderung bei O_2 -Adsorption von Miyano *et al.* [342]. Analog zu den Beobachtungen für die O-bedeckte Ni(110)-Oberfläche geht der Anstieg der relativen Intensität des Triplet-Peaks mit einer Erhöhung der Austrittsarbeit einher. Im direkten Vergleich der AuI-Spektren für Sauerstoff-bedeckte Ni(110)- und Fe(110)-Oberflächen mit gleicher Austrittsarbeit ergeben sich deutliche Unterschiede. Diese sind möglicherweise auf Unterschiede in den Verschiebungen der He^{**}-Niveaus vor den Oberflächen zurückzuführen.

AuI-Spektren für die Streuung von $^4\text{He}^{2+}$ -Ionen mit $E = 124$ eV an O-bedeckten Fe(110)-Oberflächen (links: 0,2 L; rechts: 0,4 L) bei $T = 300$ K unter verschiedenen Einfallswinkeln $\Phi_{\text{ein}} = 5$ – 20° sind in Abbildung 13.11 dargestellt. Im Gegensatz zu analogen Daten für O_2 / Ni(110) (siehe Abbildung 13.7) scheint die Intensität des Triplet-Peaks bei steigendem Ein-

fallswinkel reduziert. Entsprechende Daten und Schlüsse wurden kürzlich durch Koautoren der Arbeiten von Unipan *et al.* für eine nach Aussage der Autoren saubere Fe(110)-Oberfläche publiziert [337]. Unipan *et al.* haben im Fall der Fe(110)-Oberfläche aus Winkel- und Energieabhängigkeiten keine Spin-Korrelationslängen abgeleitet. Eine Interpretation im Rahmen der von Unipan *et al.* vorgestellten Konzepte würde in diesem Fall einen Anstieg der Spinkorrelation mit steigendem Abstand der beiden eingefangenen Elektronen bedeuten. Damit wäre das vorgestellte Konzept widerlegt. Da der Triplet- und Singulett-Peak im Vergleich zu den Daten an O₂ / Ni(110) weniger gut separiert sind, kann die scheinbare Reduktion der Intensität des Triplet-Peaks auch durch eine Verschiebung des Triplet-Peaks zu höheren Energien erklärt werden. Entsprechende Anpassungen der untergrundkorrigierten Spektren mit zwei Gaußkurven lassen hier zwar keinen eindeutigen Schluss zu, die Niveauverschiebungen im theoretischen Modell von Unipan *et al.* sind aber zu klein, um eine entsprechende Verschiebung des Triplet-Peaks zu gestatten.

Anhand der dargestellten Untersuchungen wurde gezeigt, dass die von Unipan *et al.* zum Studium des Oberflächenmagnetismus von Ni(110)- und Fe(110)-Oberflächen vorgestellte MECS-Methode [56–59] nicht geeignet ist. Dennoch lassen sich im Rahmen von definierten Experimenten zur Autoionisation von doppelt-angeregten He-Atomen bei der Streuung von He²⁺-Ionen an Oberflächen wichtige Informationen zur Wechselwirkung eines hoch-angeregten sog. „hohlen“ Atoms mit Festkörperoberflächen gewinnen. Diese bilden eine solide Basis für grundlegende Tests theoretischer Modellrechnungen.

Kapitel 14

Theoretische Beschreibung

In diesem Kapitel werden Ansätze zur Beschreibung von Autoionisationspektren bei der Neutralisation von He^{2+} -Ionen an sauberen und Adsorbatbedeckten Metalloberflächen mit hinreichend großer Austrittsarbeit $W \gtrsim 4 \text{ eV}$ ¹ vorgestellt. Für dieses System liegen bisher nur für einige Teilaspekte theoretische ab-initio Rechnungen vor [54], sodass das Wechselwirkungsszenario auf Basis von Analogien zu anderen detaillierter untersuchten Systemen aufgebaut werden muss. Dabei wird demonstriert, dass ohne grundlegende theoretische Rechnungen aufgrund der Komplexität des Neutralisationsszenarios keine eindeutige detaillierte Modellierung erfolgen kann. In diesem Zusammenhang sind die im Rahmen von bisherigen Beschreibungen gemessener AuI-Spektren auf Basis einfacher Modelle verwendeten bzw. abgeleiteten mikroskopischen Größen, wie Ladungstransferraten und Niveaushiftungen, [51–53, 56–59, 319, 320, 337] in Frage gestellt.

14.1 Theoretisches Modell

Die theoretische Beschreibung der Neutralisation von He^{2+} -Ionen an einer unpolarisierten² Metalloberfläche ($P_S = 0$) konzentriert sich hier auf die Formierung doppelt-angeregter He-Terme der Konfiguration $2\ell 2\ell'$ und deren AuI-Zerfall. Sie dient dazu, Erklärungsansätze für die gemessenen AuI-Spektren aufzuzeigen und zu demonstrieren, dass derzeit aufgrund der fehlenden Kenntnis der Eigenschaften der doppelt-angeregten Zustände, insbesondere der Verschiebungen der Energieniveaus, im relevanten Abstandsbereich vor der Oberfläche keine eindeutige detaillierte Modellierung von AuI-Spektren erfolgen kann. Es wird versucht, die Formierung durch RT

¹Für kleinere Austrittsarbeiten ist das Neutralisationsszenario aufgrund der Formierung von He I-Zuständen höherer Konfigurationen als $2\ell 2\ell'$ deutlich komplexer [53].

²Der Einfachheit halber wird die (kleine) Spinpolarisation der Oberfläche vernachlässigt. Da es hier nicht gelingen kann, eine detaillierte Modellierung der Elektronenspektren zu erarbeiten, hat dies für die folgenden Schlüsse keine Konsequenzen.

und den AuI-Zerfall der autoionisierenden Terme möglichst realistisch zu behandeln. Nahe der Oberfläche wird die Besetzung doppelt-angeregter Zustände durch Auger-Zerfälle (AC, AD) beendet (siehe auch Teil II und Abschnitt 12.1). Diese werden aufgrund fehlender theoretischer Informationen zu deren Raten, und da eine detaillierte Modellierung für die wesentlichen Schlüsse dieser Diskussion nicht benötigt wird, dadurch berücksichtigt, dass die Simulationen nur für die einlaufende Trajektorie erfolgen und nahe der Bildebene abgebrochen werden.³ Eine qualitative Diskussion des Wechselwirkungsszenarios ist bereits in den Abschnitten 12.1 und 12.2 erfolgt. Ein Großteil der in der Modellierung verwendeten theoretischen Konzepte wurde bereits in den Kapiteln 4 und 5 eingeführt.

Die Besetzung der Zustände $N_{\text{He}^{2+}}$, $N_{\text{He}^{+*}}$, der Terme N_a ($a = \text{He I } 2s2p^1\text{P}, 2p^2^1\text{D}, 2p^2^3\text{P}, 2s2p^3\text{P}, 2s^2^1\text{S}$) und der den Termen⁴ zugehörigen AuI-Peaks N_a^{AuI} sowie deren Energieverteilung $n_a^{\text{AuI}}(E_{e^-}^{\text{Proj.}})$ im Bezugssystem des Projektils⁵ wird durch ein Ratengleichungssystem beschrieben:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} N_{\text{He}^{2+}} &= -\Gamma_{\text{He}^{+*}}^{\text{Einfang}}(z) N_{\text{He}^{2+}} \\ \frac{d}{dt} N_{\text{He}^{+*}} &= +\Gamma_{\text{He}^{+*}}^{\text{Einfang}}(z) N_{\text{He}^{2+}} + \sum_{\text{Terme } a} \left(-\Gamma_a^{\text{Einfang}} N_{\text{He}^{+*}} + \Gamma_a^{\text{Verlust}} N_a \right) \\ \frac{d}{dt} N_a &= +\Gamma_a^{\text{Einfang}} N_{\text{He}^{+*}} - \Gamma_a^{\text{Verlust}} N_a - \Gamma_a^{\text{AuI}} N_a \\ \frac{d}{dt} N_a^{\text{AuI}} &= +\Gamma_a^{\text{AuI}} N_a \\ \frac{d}{dt} n_a^{\text{AuI}}(E_{e^-}^{\text{Proj.}}) &= \rho_a^{\text{AuI}}(E_{e^-}^{\text{Proj.}}, z) \frac{d}{dt} N_a^{\text{AuI}}. \end{aligned}$$

Dabei sind $\Gamma_x^{\text{Einfang}}$ und $\Gamma_x^{\text{Verlust}}$ Einfang- und Verlustraten (RT) für den

³Im Fall der Neutralisation von He^+ -Ionen an Metalloberflächen durch AC (siehe Teil II) ist der wahrscheinlichste Abstand der Neutralisation für die im Folgenden verwendeten Senkrechtereignisse (inkl. Bildladungsattraktion) nahe der Bildebene lokalisiert (Lage der Bildebene für Ni(110): $z_{\text{BE}} \approx 2,7$ a.u. vor der Oberfläche [54, 343]). Für den Zerfall doppelt-angeregter He-Zustände spielt allerdings die AD (siehe Abbildung 12.1) eine wesentliche Rolle, deren Raten typischerweise etwa eine Größenordnung kleiner als AC-Raten sind (siehe z. B. [82]). Für eine approximative Berücksichtigung dieser Effekte werden deshalb die Simulationen der AuI-Spektren nur für die einlaufende Trajektorie bis zum Abstand der Bildebene oder etwas näher an der Oberfläche durchgeführt. Dies ist im Einklang mit der Beobachtung in [51] auf Basis des Doppler-Effekts, dass AuI-Zerfälle ausschließlich auf der einlaufenden Trajektorie stattfinden.

⁴Es werden hier der Einfachheit halber, da keine theoretischen Rechnungen vorliegen und da dies für die Schlüsse in diesem Abschnitt nicht relevant ist, alle Zustände eines Terms mit identischen Eigenschaften belegt. Die Besetzung und der Zerfall aller Zustände eines Terms wird gemeinsam in den Variablen erfasst. Da die Argumentation darauf hinausläuft, dass aufgrund der Komplexität des Problems keine definierte Modellierung des Neutralisationsszenarios erfolgen kann und eine exaktere Implementierung diese Komplexität nur vergrößern würde, spielen diese und auch die weiteren im Folgenden eingeführten Näherungen für die wesentlichen Schlüsse hier keine Rolle.

⁵für die numerische Rechnung in Schritten von 0,05 eV diskretisiert

Zustand/Term x und

$$\rho_a^{\text{AuI}}(E_{e^-}^{\text{Proj.}}, z) = \frac{1}{\pi} \frac{\frac{\Delta_a}{2}}{\left[E_{e^-}^{\text{Proj.}} - E_{a,e^-}^{\text{AuI}}(z) \right]^2 + \left[\frac{\Delta_a}{2} \right]^2}$$

die Lorentz-verbreiterte Energieverteilung der aus den Zuständen des Terms a im Abstand z vor der Oberfläche emittierten Elektronen mit der mittleren Energie $E_{a,e^-}^{\text{AuI}}(z)$ im Bezugssystem des Projektils. Δ_a ist die Breite der Zustände des Terms a (siehe Abschnitt 5.2.3). Wie in der Fußnote 3 auf Seite 180 erläutert, ist $E_{a,e^-}^{\text{AuI}}(z)$ gegenüber dem Wert für das freie Atom $E_{a,e^-}^{\text{AuI}}(\infty)$ verschoben, wobei diese Verschiebung durch die Niveauverschiebung $\Delta E_a(z)$ der Zustände des Terms a genähert wird. Unter Berücksichtigung des Kontaktpotentials zwischen Target und Spektrometer (siehe Abschnitt 2.3.3) ergibt sich

$$E_{a,e^-}^{\text{AuI}}(z) = E_{a,e^-}^{\text{AuI}}(\infty) + \Delta E_a(z) + W_{\text{Oberfläche}} - W_{\text{Spektrometer}}.$$

Bei der Umrechnung der Elektronenspektren vom Bezugssystem des Projektils ins Bezugssystem des Spektrometers ist der Dopplereffekt zu berücksichtigen. Dieser bewirkt eine fast vernachlässigbare Verschiebung der Energien der emittierten Elektronen.⁶ Das finale Elektronenspektrum ergibt sich aus der Summe der Elektronenspektren für die einzelnen Terme unter der Annahme einer isotropen AuI-Elektronenemission. Das Elektronenspektrum wird mit der Auflösung des Spektrometers (FWHM: 0,5 eV) Gauß-förmig verbreitert.

Die Einfang- und Verlustraten $\Gamma_a^{\text{Einfang / Verlust}}$ für die Terme a werden anhand der Gleichungen (5.4), (5.5) und (5.6) berechnet. Dabei ist die Parallelgeschwindigkeit des Projektils („Aufweichung“ der Fermi-Kante) durch Verwendung der Doppler-Fermi-Dirac-Verteilung berücksichtigt.⁷ Die spinstatistischen Faktoren sind $g_a^{\text{Einfang}} = (2S + 1)(2L + 1)$ und $g_a^{\text{Verlust}} = 2$.⁸ Anhand der Breite der Peaks in den Elektronenspektren ergibt sich eine maximale Breite Δ_a der doppelt-angeregten Zustände von etwa 1 eV. Typische

⁶Die Geschwindigkeiten der Elektronen im Projektilsystem $v_e^{\text{Proj.}}$ werden wie folgt ins Laborsystem umgerechnet: $v_e^{\text{Labor}} = v \sin \xi + \sqrt{(v_e^{\text{Proj.}})^2 - \cos^2 \xi v^2}$. v ist die Geschwindigkeit des Projektils und $\xi = 90^\circ - \gamma - \Delta\Phi_{\text{ein}}$, wobei γ der Winkel der Flugrichtung des einlaufenden Projektils zum Spektrometer und $\Delta\Phi_{\text{ein}}$ die Erhöhung des Einfallswinkels des Projektils aufgrund der Bildladungsattraktion bis zur Neutralisation ist. Auf Basis dieser Formeln wird das Elektronenspektrum numerisch aus dem Projektilsystem ins Laborsystem transformiert.

⁷Dabei wird angenommen, dass die Matricelemente (Gleichung (5.3)) nur von der Energie abhängen.

⁸Da die Besetzung aller Zustände eines Terms N_a gemeinsam erfasst wird und je Zustand nur ein Elektron einer bestimmten Spin-Orientierung eingefangen werden kann, ist der spinstatistische Faktor für den Einfang eines Elektrons gleich der Anzahl der Zustände des Terms. Im Fall des Elektronenverlusts können beide Elektronen des doppelt-angeregten Atoms zur Oberfläche transferiert werden. Dadurch ergibt sich ein spinstatistischer Faktor für den Elektronenverlust von zwei. Dies erscheint zunächst unlogisch, da der Elektro-

Breiten der Grundzustände von Alkali-Ionen (ähnliche Lage der Niveaus im Vergleich zu doppelt-angeregten He-Zuständen) im hier relevanten Abstandsbereich von einigen a.u. bis zu etwa 8 a.u. vor der Oberfläche betragen etwa 0,1–1 eV, wobei die Breiten mit steigender Ionisierungsenergie abnehmen und p -Zustände mit zur Oberfläche orientiertem Orbital eine größere Breite als s -Zustände aufweisen. (siehe z. B. [3, 296, 302]). Für He^{**} liegen keine theoretische Rechnungen zu Breiten vor. Im Folgenden werden für die zum Singulett-Peak beitragenden Terme ($2s2p\ ^1\text{P}$, $2p^2\ ^1\text{D}$, $2p^2\ ^3\text{P}$) Breiten von $\Delta_a = 1$ eV und für die zum Triplett-Peak beitragenden Terme ($2s2p\ ^3\text{P}$, $2s^2\ ^1\text{S}$) Breiten von $\Delta_a = 0,1\text{--}0,5$ eV verwendet.⁹ Die AuI-Raten Γ_a^{AuI} sind durch die inversen Lebensdauern der Zustände des freien Atoms approximiert.¹⁰ Der erste Elektroneneinfang ($\text{He}^{2+} \rightarrow \text{He}^{+*}\ 2s\text{--}2p_z$) wird mit der theoretischen Rate $\Gamma_{\text{He}^{+*}}^{\text{Einfang}}(z)$ aus [54] beschrieben.

Im Zentrum der Analysen stehen Unsicherheiten bei der Berechnung von AuI-Spektren aufgrund der ungenauen Kenntnis der Verschiebungen der He^{**} -Niveaus vor der Oberfläche. Die Rolle der Niveauverschiebungen wird durch Implementierung verschiedener Varianten verdeutlicht. Im Vergleich zur im Teil II der Arbeit untersuchten Grundzustandsenergieverschiebungen eines He^0 -Atoms vor Metalloberflächen, der Niveauverschiebung für ein einfach-angeregtes $\text{He}\ 2\ ^1\text{S}\text{--}2\ ^1\text{P}$ ($M_L = 0$) Atom vor einer Al-Oberfläche aus [82] (rote Kurven in Abbildung 12.2) und der klassischen Niveauverschiebung aufgrund der Bildladungswechselwirkung (schwarze Kurven in Abbildung 12.2), sind die abstandsabhängigen Variationen der implementierten Niveauverschiebungen doppelt-angeregter Zustände moderat gewählt. Da ebenso wie für den Grund- oder einfach angeregten Zustand eines He-Atoms von einer deutlichen Reduktion der Niveauverschiebung im Bereich der Bildebene aufgrund der Hybridisierung mit Leitungsbandzuständen ausgegangen werden kann, sollte die Niveauverschiebung im relevanten Abstandsbereich gegenüber der klassischen Bildladungswechselwirkung deutlich reduziert sein.

14.2 Ergebnisse

In Abbildung 14.1 sind Ergebnisse von Simulationen zur Formierung und AuI der Zustände der Terme des doppelt-angeregten He-Atoms bei der

nenverlust aus $(2S+1)(2L+1)$ Zuständen erfolgen kann. Dieser Faktor wird allerdings dadurch kompensiert, dass jeder dieser Zustände des Terms nur zu $N_a/[(2S+1)(2L+1)]$ besetzt ist. Da in der Modellierung allen Zuständen eines Terms identische Eigenschaften zugeschrieben werden (siehe oben) ergeben sich somit die verwendeten spinstatistischen Faktoren für die aufsummierte Besetzung der Zustände eines Terms.

⁹Die exakte Wahl der Breiten in diesem Bereich hat für die hier abgeleiteten Schlüsse keine Bedeutung.

¹⁰Die Lebensdauern können vor der Oberfläche gegenüber denen der freien Atome modifiziert sein (siehe Abschnitt 12.1). Es liegen jedoch keine detaillierten diesbezüglichen Informationen vor.

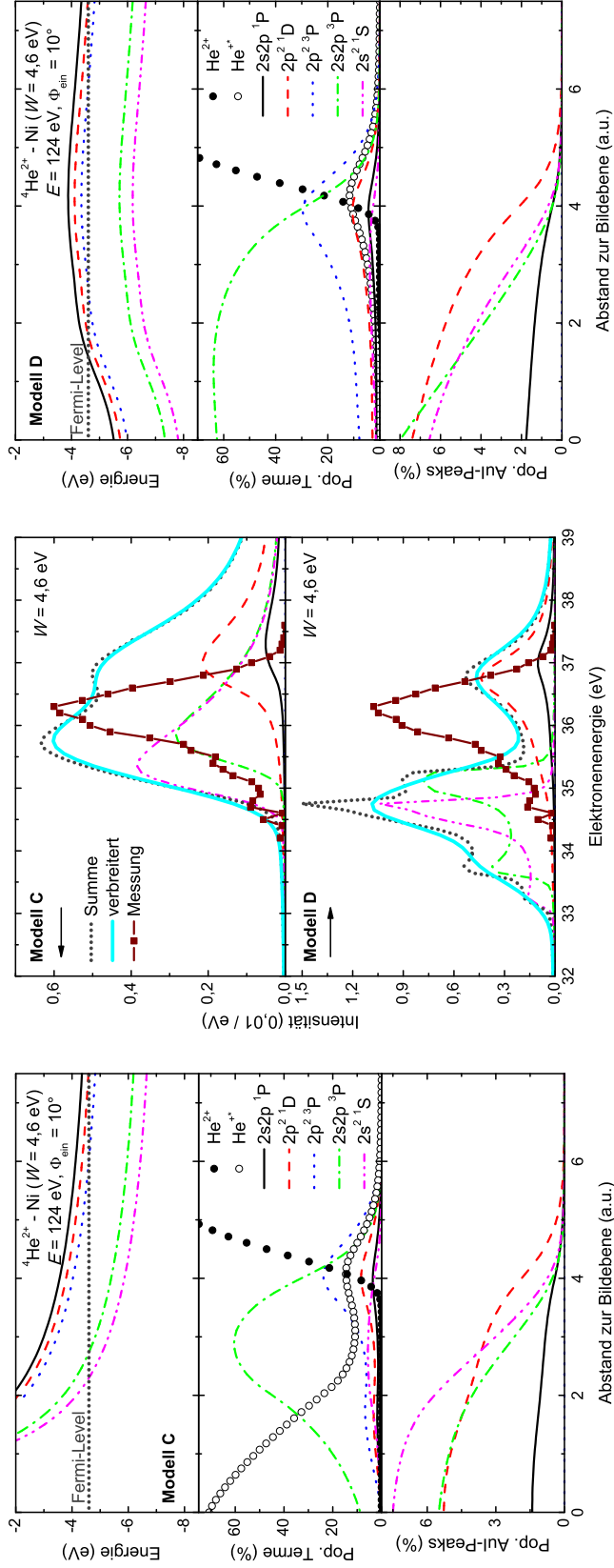


Abbildung 14.1: Ergebnisse von Simulationen zur Formierung und AuI der Zustände der Terme des doppelt-angeregten He-Atoms bei der Streuung ${}^4\text{He}^{2+}$ mit $E = 124 \text{ eV}$ und $\Phi_{\text{ein}} = 10^\circ$ an $\text{Ni}(110)$ für Modelle C und D. Links und rechts oben (Mitte) [unten]: Energieniveaus $\Delta E_a(z)$ (Besetzungen $N_{\text{He}^{2+}}$, $N_{\text{He}^{+}}$ und N_a der Terme/Zustände) [Populationen N_a^{AuI} der AuI-Peaks] als Funktion des Abstands zur Bildebene. Mitte: AuI-Elektronenspektren. Schwarze volle Kreise: He^{2+} , schwarze offene Kreise: He^{+} , schwarze durchgezogene Kurven: $2s2p \ ^1P$, rote gestrichelte Kurven: $2p^2 \ ^1D$, blaue gepunktete Kurven: $2p^2 \ ^3P$, grüne punkt-gestrichelte Kurven: $2s2p \ ^3P$, magentafarbene punkt-punkt-gestrichelte Kurven: $2s^2 \ ^1S$. Graue gepunktete Kurven: AuI-Summenspektren (Auflösung des Spektrometers). Dunkelrote volle Quadrate mit Kurven: gemessene AuI-Spektren für die saubere $\text{Ni}(110)$ -Oberfläche (linearer Untergrund subtrahiert). Für Details siehe Text.

Streuung von ${}^4\text{He}^{2+}$ mit $E = 124$ eV und $\Phi_{\text{ein}} = 10^\circ$ an Ni(110) ($W = 4,6$ eV, saubere Oberfläche) gezeigt. Die mit „Modell C“ bezeichneten Rechnungen erfolgen auf Basis der klassischen Bildladungswechselwirkung, während im Rahmen des Modells D die Niveaushiftung für einfach-angeregte He $2\ ^1\text{S}-2\ ^1\text{P}$ ($M_L = 0$) Atome von More *et al.* [82] verwendet wurde. In den äußeren Abbildungen sind oben die Energien $E_a(z)$, in der Mitte die Besetzungen $N_{\text{He}^{2+}}$, $N_{\text{He}^{++}}$, $N_a(z)$ und unten die Besetzungen N_a^{AuI} der AuI-Peaks als Funktion des Abstands $z - z_{\text{BE}}$ zur Bildebene gezeigt. Die finalen Elektronenspektren für die einzelnen Terme, deren Summe (gestrichelte graue Kurven) und das mit der Auflösung des Elektronenspektrometers gefaltete Summenspektrum (hellblaue durchgezogene Kurve) sind in der mittleren Abbildung dargestellt.

Im Fall der klassischen Bildladungswechselwirkung sind die He^{**} -Energieniveaus am Abstand, wo die Formierung von doppelt-angeregten Zuständen einsetzt, bereits deutlich nach oben verschoben, wodurch sich relativ hohe Energien der durch AuI emittierten Elektronen ergeben. Bei Annäherung an die Oberfläche nimmt diese Verschiebung weiter zu. Das finale Elektronenspektrum ist relativ breit und im Vergleich zur Messung (dunkelrote volle Quadrate mit durchgezogener Kurve, linearer Untergrund subtrahiert) treten deutlich zu hohe Energien auf. Im Fall der Niveaushiftung von More *et al.* ergeben sich zwei Peaks im Elektronenspektrum bei etwa 34,7 eV und 36,8 eV, während in der Messung ein dominanter Peak im Bereich zwischen den Peaks beobachtet wird. Im Rahmen dieser beiden Modelle können die gemessenen Elektronenspektren folglich nicht reproduziert werden.

Auf Basis einer leichten Modifikation der Niveaushiftung von More *et al.* kann eine bessere Übereinstimmung mit gemessenen Elektronenspektren für die saubere Ni(110)-Oberfläche erzielt werden. Eine Beispielrechnung (Modell G) ist in Abbildung 14.2 gezeigt. Es ergibt sich ein dominanter Singulett-Peak mit nahezu korrekter Energie von etwa 36 eV, der im Wesentlichen aus AuI-Zerfällen der Zustände des $2p^2\ ^1\text{D}$ -Terms resultiert. Bei Erhöhung der Austrittsarbeit auf $W = 5,1$ eV (Modell H in Abbildung 14.2) wird die Messung (nach O_2 -Dosis von 0,2 L, linearer Untergrund subtrahiert) ebenso fast quantitativ reproduziert.¹¹ Die Modifikation des AuI-Spektrums erfolgt dabei im Wesentlichen durch eine verringerte relative Population der Zustände des $2p^2\ ^1\text{D}$ -Terms, da das entsprechende Niveau durch die Erhöhung der Austrittsarbeit über die Fermi-Energie gehoben wird. Ebenso wie in der Messung ergibt sich ein dominanter Triplett-Peak bei etwa 35,2 eV aufgrund von AuI-Zerfällen der Zustände des $2s2p\ ^3\text{P}$ - und $2s^2\ ^1\text{S}$ -Terms. Des Weiteren wird die in den Messungen auftretende als Effekt des Kontaktpotentials interpretierte Verschiebung der Hochenergiekante bei Erhöhung der Austrittsarbeit korrekt beschrieben.

¹¹Die unveränderte Beibehaltung der Niveaushiftungen für die Sauerstoff-bedeckte Oberfläche ist möglicherweise nicht gerechtfertigt.

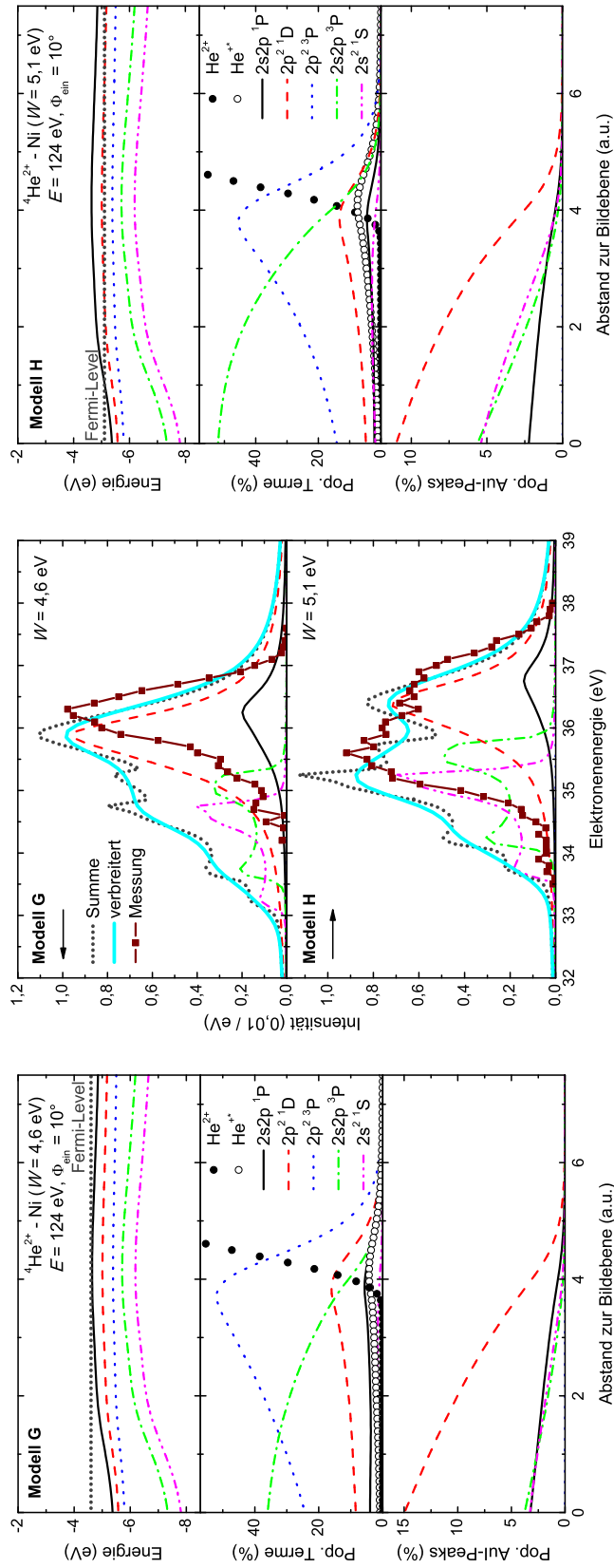


Abbildung 14.2: Ergebnisse von Simulationen auf Basis der Modelle G und H. Darstellungen und Symbole wie in Abbildung 14.1. Dunkelrote volle Quadrate mit Kurven: gemessene Aul-Spektren für saubere (oberes Teilbild, Modell G) und mit 0,2 L O₂ belegte (unteres Teilbild, Modell H) Ni(110)-Oberfläche (linearer Untergrund subtrahiert). Für Details siehe Text.

Vergleichbare Elektronenspektren lassen sich jedoch auch im Rahmen eines völlig konträren Szenarios produzieren. Durchlaufen die Niveaushiftungen ein Maximum und ein Minimum, wie es sowohl für einfach angeregte Zustände von He [82], den Grundzustand von He und auch anderer Atome vor Metalloberflächen vorhergesagt bzw. experimentell beobachtet wird (siehe Teil II), so können sich auch durch AuI-Zerfälle der Zustände nur eines einzelnen Terms Doppelstrukturen in den AuI-Spektren ergeben, wie sie für O-bedeckte Oberflächen oder für vermeintlich saubere Metalloberflächen in den Arbeiten von Unipan *et al.* beobachtet wurden. Damit wäre die Zuordnung der Terme zum Singulett- und Triplett-Peak in Frage gestellt.

Ein solches Szenario ist in Abbildung 14.3 dargestellt. Für die saubere Ni(110)-Oberfläche ($W = 4,6$ eV, Modell I) ergibt sich in relativ guter Übereinstimmung mit der Messung¹² ein dominanter Singulett-Peak, der allerdings nicht aus Zerfällen der in der Literatur zum Singulett-Peak zugeordneten Zustände (siehe Kapitel 12), sondern aus AuI-Zerfällen der eigentlich dem Triplett-Peak zugeordneten Zustände der $2s2p$ 3P - und $2s^2$ 1S -Terme resultiert. Ebenso wie in der Messung (nach O_2 -Dosis von 0,2 L) ergibt sich bei Erhöhung der Austrittsarbeit ($W = 5,1$ eV, Modell J, Abbildung 14.3) ein dominanter Triplett-Peak, ohne dass sich die relativen Beiträge der Terme zum AuI-Spektrum geändert hätten. Vielmehr wird der Singulett-Peak dadurch reduziert, dass die Zustände der relevanten Terme im Bereich des Maximums der Niveaushiftung über das Fermi-Niveau gehoben und dadurch temporär depopuliert werden. Ebenso wie in der Messung tritt bei der Erhöhung der Austrittsarbeit eine Verschiebung der Hochenergiekante aufgrund des Kontaktpotentials auf.

Auf Basis des gegenwärtig als gesichert betrachteten Kenntnisstands der Wechselwirkung von doppelt-angeregten He-Atomen mit Metalloberflächen können Peaks in AuI-Spektren im Rahmen von stark unterschiedlichen Modellen beschrieben werden. Möglicherweise ist selbst die Zuordnung der Terme zu den beiden beobachteten AuI-Peaks in Frage zu stellen. Selbst wenn man von der Richtigkeit der experimentellen Daten von Unipan *et al.* [56–59] ausgehen würde, ließen sich aufgrund der Komplexität des Wechselwirkungsszenarios kaum definierte Schlüsse bezüglich der Spin-Polarisation von Oberflächen ableiten. Obwohl das hier entwickelte Modell bereits relativ komplex ist, basiert es immer noch auf einer Vielzahl von groben Näherungen. Da die AuI-Spektren relativ wenig Struktur zeigen, jedoch aus einem komplexen Formierungsszenario und Zerfällen einer Vielzahl von Zuständen mit unterschiedlichen Eigenschaften resultieren, kann das Wechselwirkungsszenario nur im Rahmen detaillierter theoretischer ab-initio Rechnungen aufgeklärt werden. Es stehen Target-, Austrittsarbeits-, Einfallswinkel-, Energie- und

¹²Es ist anschaulich klar, dass die Übereinstimmung mit dem Experiment durch im Rahmen der ungenauen Kenntnis der Wechselwirkung moderate Variationen der Niveaushiftungen (und möglicherweise der Ladungstransferraten oder AuI-Lebensdauern), auf ein quantitatives Niveau gebracht werden könnte.

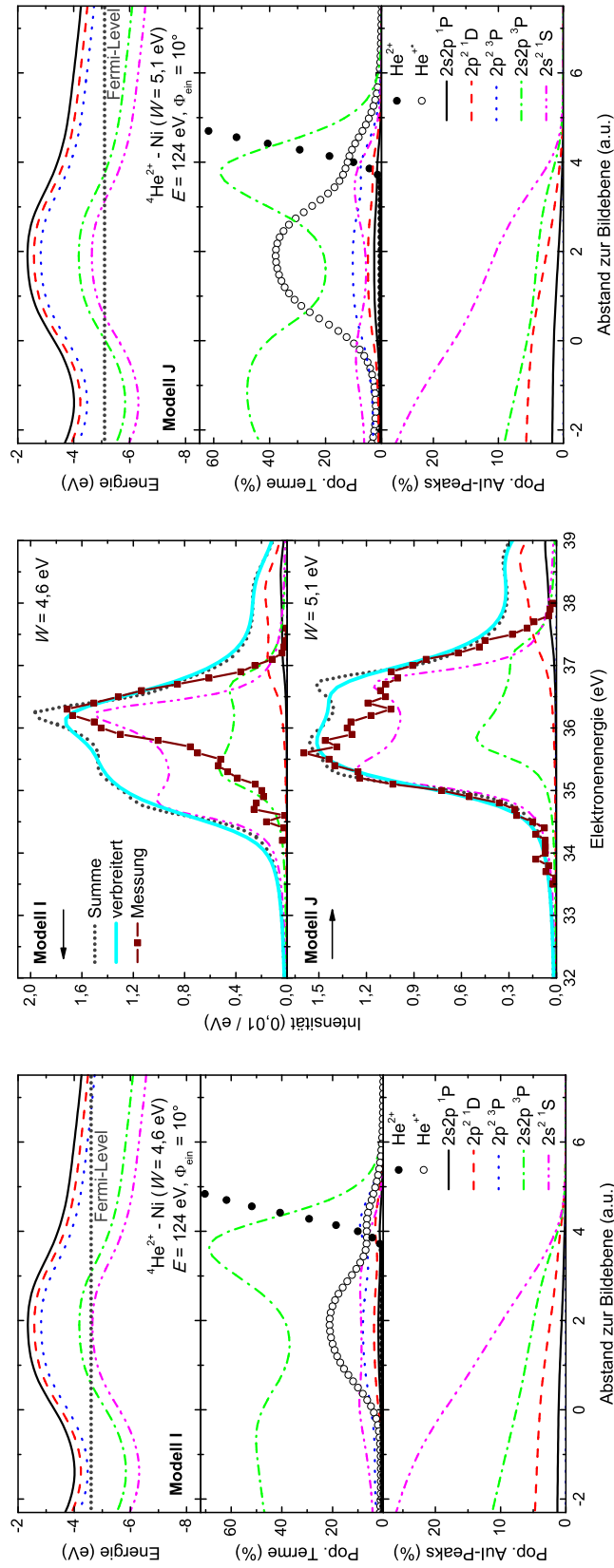


Abbildung 14.3: Ergebnisse von Simulationen auf Basis der Modelle I und J. Darstellungen und Symbole wie in Abbildung 14.2. Für Details siehe Text.

auch Raumwinkelabhängigkeiten [51–53, 55–59, 319, 320, 337–339] von AuI-Spektren zum detaillierten Test von theoretischen Modellen zur Verfügung.

Kapitel 15

Zusammenfassung Teil III

In diesem Teil der Arbeit wurden Studien zur Autoionisation von doppelt-angeregten sog. „hohlen“ He-Atomen in $2\ell 2\ell'$ -Konfigurationen bei der Streuung von He^{2+} -Ionen an sauberen und Adsorbat-bedeckten Oberflächen anhand von Elektronenspektren vorgestellt. Dabei stand die Reproduktion von Daten und Verfeinerung der Analysen von Unipan *et al.* [56–59] zur Messung der Spin-Polarisation von Ni(110)- und Fe(110)-Oberflächen mittels Autoionisationsspektren im Zentrum der Untersuchungen. Durch Analysen des Intensitätsverhältnisses eines sog. „Triplett-Peaks“ zu einem „Singulett-Peak“ in den AuI-Spektren als Funktion der Targettemperatur und Parameter des einlaufenden Strahls im Rahmen eines „Modell des freien Atoms“ („free atom model“) wurden in den Arbeiten von Unipan *et al.* temperaturabhängige Spin-Polarisationen der Oberflächen und lokale Spinkorrelationslängen abgeleitet.

In dieser Arbeit konnten die AuI-Spektren von Unipan *et al.* weder für die saubere Ni(110)- noch die saubere Fe(110)-Oberfläche reproduziert werden. Eine Übereinstimmung wurde ausschließlich für die Bedeckung der Oberflächen mit Adsorbaten (insbesondere O_2) beobachtet. Die dabei auftretenden Änderungen der Spektren konnten auf die durch die Adsorbate modifizierte Austrittsarbeit der Oberflächen zurückgeführt werden. Die Temperaturabhängigkeiten der Spektren bilden deren thermische Desorption, Lösung im Volumen des Kristalls und Umordnung an der Oberfläche ab. Die Spektren für Adsorbat-bedeckte Oberflächen inklusive der Temperatur- und Winkelabhängigkeiten sind in quantitativer Übereinstimmung mit den Daten von Unipan *et al.* für nach Aussage der Autoren saubere Oberflächen. Diese sehr gute Übereinstimmung umfasst auch Energieverschiebungen der Hochenergiekante der Spektren aufgrund der durch Verunreinigungen induzierten Änderung des Kontaktpotentials zwischen Target und Spektrometer. Mit hoher Wahrscheinlichkeit sind die Daten von Unipan *et al.* somit auf Verunreinigungen der Oberflächen zurückzuführen. Die von den Autoren vorgestellte „multiple electron capture spectroscopy“ (MECS) Methode ist somit an den

untersuchten Systemen zum Studium des Ferromagnetismus der Oberflächen nicht geeignet.

Im Rahmen einer Analyse des Wechselwirkungsszenarios der Formierung und des Zerfalls von doppelt-angeregten He-Atomen bei der Streuung von He^{2+} -Ionen an Metalloberflächen wurden eine Reihe von Schwächen des von Unipan et al. verfolgenden Ansatzes des „Modells des freien Atoms“ aber auch der von anderen Autoren verfolgten Ansätze aufgezeigt. Dabei wurde demonstriert, dass bisher kein detailliertes Verständnis der Wechselwirkung vorliegt. Aufgrund der Komplexität des (für ein hochangeregtes Atom vor einer Metalloberfläche relativ einfachen Modell-) Systems bedarf dessen Entwicklung detaillierter theoretischer Rechnungen, für deren Test aussagekräftige Datensätze zur Verfügung stehen.

Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern Die in diesem Teil der Arbeit vorgestellten Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. M. Busch (Berlin) durchgeführt.

Teil IV

Wechselwirkung von C_{60} -Molekülen mit Metall- und Isolatoroberflächen

Kapitel 16

Übersicht Teil IV

Im Folgenden werden Untersuchungen zur Wechselwirkung von C_{60} -Molekülonen mit Metall- und Isolatoroberflächen im Regime der streifenden Streuung mit Energien im keV-Bereich vorgestellt. Aufgrund der internen Freiheitsgrade des Fulleren ergeben sich konzeptionelle Unterschiede zu entsprechenden Studien mit atomaren Projektilen. Die Eigenschaften des Moleküls können auf dem Weg von der Oberfläche zum Detektor durch verzögerte Prozesse wie dem unimolekularen Zerfall $C_n^{0/+} \rightarrow C_{n-2}^{0/+} + C_2^0$ oder der thermischen Elektronenemission $C_n^0 \rightarrow C_n^+ + e^-$ modifiziert werden. Die detektierten Projektile entsprechen dann nicht dem Endzustand des mikroskopischen Streuprozesses. Dieser scheinbare Nachteil ist hier jedoch von Vorteil, da verzögerte Zerfälle wichtige Informationen zur internen Anregung der Fullerene durch den Streuprozess bereitstellen. Im Zentrum der Untersuchungen stehen elastische Eigenschaften, interne Anregungen und Abstände des Ladungstransfers für Fullerene mit überthermischen Energien vor Metall- und Isolatoroberflächen.

Nach Darstellung einiger Grundlagen zur Wechselwirkung von keV C_{60} -Projektilen mit Oberflächen im Regime der streifenden Streuung wird das physikalische Umfeld diskutiert. Experimente an einer Al(100)-Oberfläche werden in Kapitel 17 vorgestellt. In den Kapiteln 18 und 19 folgen Untersuchungen an Be(0001)- und LiF(100)-Oberflächen. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse erfolgt in Kapitel 20.

Einige Resultate dieses Teils der Dissertation sind bereits in den Zeitschriftenbeiträgen Nr. 18, 19, 20 der Publikationsliste des Autors (siehe Seite 319) veröffentlicht.

16.1 Wechselwirkungsszenario und physikalisches Umfeld

Vergleicht man die umfangreiche Literatur zur Wechselwirkung von Atomen und Ionen mit Oberflächen im Bereich überthermischer Energien mit ent-

sprechenden Studien für Moleküle oder Cluster [3, 10, 27, 344], so erscheinen letztere rar und das Verständnis wenig entwickelt. Ursachen hierfür liegen zum einen in der aufwendigeren Produktion von definierten Molekülstrahlen hinreichender Intensität. Zum anderen ist die Ableitung definierter Informationen über die Elementarprozesse aus den experimentellen Daten durch zusätzliche Freiheitsgrade erschwert. Interne Anregungen von Molekülen im Streuprozess können im Rahmen von verzögerten Prozessen wie der thermischen Elektronenemission oder Fragmentation den Endzustand in Experimenten deutlich modifizieren [27, 344]. Des Weiteren spielt die nur schwer kontrollierbare Ausrichtung des Moleküls in Bezug auf die Oberfläche eine zentrale Rolle. Aufgrund seiner symmetrischen Form, Stabilität, gut bekannten elektronischen und phononischen Struktur sowie einfachen Produktion (siehe Abschnitt 2.1.2) stellt das C_{60} -Molekül [120, 121] einen vielversprechenden Kandidaten zum Studium der Molekül-Oberflächenwechselwirkung mit Modellcharakter dar. Eine weitere Motivation bildet das breite Spektrum potentieller Anwendungen von Fullerenen in elektronischen Bauelementen, neuartigen Materialien, als Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskopspitzen oder Primärteilchen in der SIMS [31–38]. Da die dabei relevanten Elementarprozesse größtenteils durch Grenzflächeneffekte bestimmt werden, sind definierte Studien zur Wechselwirkung von Fulleren-Molekülen mit Festkörperoberflächen von hohem Interesse.

Im Folgenden wird ein Überblick über Studien zur C_{60} -Oberflächenstreuung für Senkrechtenergien im Bereich von einem eV bis zu einigen 100 eV gegeben. In einer Arbeit von Lill *et al.* [345] wurden C_{60}^+ -Molekülionen mit Energien von 100–700 eV bei nahezu senkrechtem Einfall an Graphit-, WSe- und oxidierten Ni-Oberflächen gestreut. Die Energien der auslaufenden Cluster¹ waren mit 3–11 eV stark reduziert. Eine Analyse von Fragmentspektren ergab, dass 15–40% der einlaufenden Energie auf interne Freiheitsgrade des C_{60} -Moleküls übertragen wurden. Für Fulleren-bedeckte Oberflächen traten Regenbogeneffekte in den Streuverteilungen auf. Im Rahmen einer Arbeit von Beck *et al.* [346] wurden C_{60}^+ -Molekülionen und höhere Fullerene mit Energien von einigen 100 eV unter einem Einfallswinkel von 45° an sauberen und Adsorbat-bedeckten Graphit-Oberflächen gestreut. Die Energie der auslaufenden Cluster betrug 20 eV und zeigte keine Abhängigkeit von der einlaufenden Energie. Auf Basis von Fragmentspektren wurde ein Energieübertrag von etwa 30% der Kollisionsenergie (etwa 10% für Adsorbat-bedeckte Oberflächen) auf interne Freiheitsgrade des Moleküls abgeleitet. Eine Zerstörung der Moleküle im Streuprozess mit der Oberfläche trat erst für Energien oberhalb 400 eV auf. Um den Energieübertrag auf die Oberfläche zu minimieren, wurden die Untersuchungen von Hillenkamp *et al.* [347] um Experimente unter nahezu streifendem Einfall ($\Phi_{\text{ein}} = 15^\circ$) erwei-

¹Fulleren-Moleküle werden in dieser Arbeit entsprechend des üblichen Sprachgebrauchs auch als „Cluster“ bezeichnet.

tert. Der Energieübertrag auf die Oberfläche konnte allerdings auch in dieser Geometrie nicht wesentlich reduziert werden. Ladungsverteilungen zeigten eine Neutralisation von mehr als 99% der einlaufenden C_{60}^+ -Molekülionen an einer Graphit-Oberfläche und Anteile negativer Ionen von einigen 10^{-3} [348].

Kolodney *et al.* [349] haben die Belegung einer polykristallinen Ni-Oberfläche mit Kohlenstoff, Winkel- und Energieverteilungen und die interne Anregung der Projektile für die Streuung von neutralen C_{60} -Molekülen mit Energien von einigen 10 eV untersucht. Die Energie der gestreuten Fullerene war proportional der einlaufenden Energie, wobei abhängig vom Streuwinkel kinetische Energieverluste von 40–85% auftraten. Interne Anregungen der gestreuten Projektile betrugen weniger als 2% der einlaufenden Energie und waren somit deutlich geringer als in vergleichbaren Studien anderer Autoren (siehe oben). Aus Winkelverschiebungen der Streuverteilungen zwischen auslaufenden C_{60}^- -Ionen und neutralen Molekülen aufgrund der Bildladungswechselwirkung wurden Abstände zur Bildebene der Oberfläche von 13 Å für die Formierung negativer Ionen abgeleitet [350].² Dieser Wert war konsistent mit einer Analyse von Ionenanteilen für nahezu senkrechten Einfall [351]. Im Rahmen von Studien zur Potentialemission von Elektronen bei der Neutralisation von mehrfach geladenen C_{60} -Molekülionen an einer Gold-Oberfläche traten keine Abhängigkeiten vom Ladungszustand des Ions auf. Dies wurde auf einen Zerfall der primären Anregung durch Fragmentation der Projektile zurückgeführt [352].

Erste Studien zur streifenden Streuung von Fullerenen mit Einfallswinkeln der Größenordnung 1° an Festkörperoberflächen wurden von Kimura *et al.* publiziert [353, 354]. In diesem Regime des Oberflächenchannelings kann der nukleare Energieverlust (bis auf die Anregung optischer Phononen) vernachlässigt werden. 1–3 keV C_{60}^+ - und C_{60}^0 -Projektile mit Senkrechtenergien von bis zu 20 eV wurden elastisch an einer KCl(100)-Oberfläche reflektiert (Senkrechtbewegung), wobei relativ hohe Verluste der Gesamtenergie von bis zu etwa 100 eV (Parallelbewegung) auftraten, die der Anregung von optischen Phononen und insbesondere von internen Freiheitsgraden der Projektile zugeschrieben wurden. Anhand von Anteilen der den Streuprozess mit der Oberfläche überlebenden C_{60}^+ -Molekülionen wurde eine abstandsabhängige Neutralisationsrate bestimmt. Aus Verschiebungen der Winkelverteilungen

²Die Analyse der Daten ist in Frage zu stellen, da Verschiebungen von für die auslaufende Trajektorie deutlich verbreiterten Winkelverteilungen aufgrund von Ladungstransferprozessen auf der auslaufenden Trajektorie mit trajektorienabhängigen Umladungswahrscheinlichkeiten gefaltet sind. Dies kann in erheblichen Verschiebungen von Winkelverteilungen resultieren und Bildladungspotentialeffekte auf auslaufende Trajektorien vollständig überdecken (siehe z. B. Diskussion in Abschnitt 10.3.1 und Gleichung (10.3)). Dies betrifft nicht die im Teil II der Arbeit diskutierten Messungen zur He-1s-Niveauverschiebung anhand von Verschiebungen von Winkelverteilungen, da der studierte Umladungsprozess dort auf der einlaufenden Trajektorie stattfindet und die Winkelverteilung des einlaufenden Strahls scharf definiert ist (siehe auch Abschnitt 6.1).

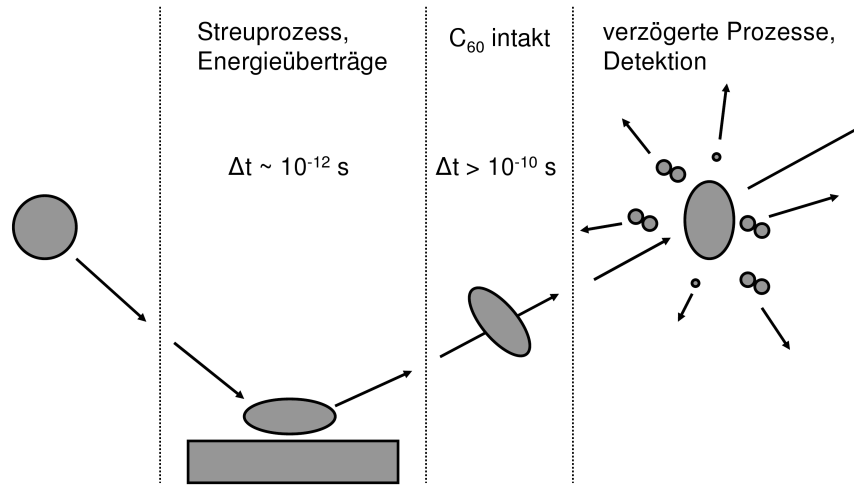


Abbildung 16.1: Schematische Darstellung des Wechselwirkungsszenarios der streifenden Streuung von C₆₀ an Oberflächen. Für Details siehe Text.

für einlaufende Ionen und neutrale Moleküle wurde das Bildpotential als Funktion des Abstands zur Oberfläche abgeleitet.

In Simulationen von Chancey *et al.* [355] auf Basis des Tersoff-Potentials für die C-C-Wechselwirkung innerhalb des C₆₀-Moleküls [356] wurden energetische Schwellen für die Stabilität der Moleküle bei der Streuung an einer harten Wand abgeleitet. Diese sind in quantitativer Übereinstimmung mit 3D-Simulationen der streifenden Streuung von C₆₀-Molekülen an Oberflächen aus dieser Arbeit (hier nicht gezeigt, für eine Beschreibung der Simulationen siehe unten). Im Einklang mit den oben dargestellten Experimenten für höhere Einfallswinkel zeigt sich, dass C₆₀-Moleküle mit Senkrechtenergien von bis zu etwa 200 eV den Streuprozess mit der Oberfläche intakt überleben. Erst für Senkrechtenergien im Bereich und oberhalb von 200 eV zerbricht ein Teil der Moleküle während des Streuprozesses mit der Oberfläche.

In dieser Arbeit werden Experimente zur streifenden Streuung von C₆₀⁺- und C₆₀²⁺-Molekülionen mit Senkrechtenergien von bis zu 50 eV an atomar ebenen Festkörperoberflächen vorgestellt. Auf Basis bisheriger Arbeiten ergibt sich dabei das in Abbildung 16.1 illustrierte Wechselwirkungsszenario. Der Streuprozess mit der Oberfläche vollzieht sich auf Zeitskalen von etwa 10^{-12} s . Die Moleküle verlassen die Oberfläche intakt, können aber an der Oberfläche neutralisiert oder intern angeregt werden. Die Integrität der gestreuten Projektile bleibt für die in dieser Arbeit verwendeten Parameter noch für weitere 10^{-10} s bewahrt. Dann setzen verzögerte Prozesse auf charakteristischen Zeitskalen von mehr als 10^{-10} s ein. Diese modifizieren die gestreuten Projektile auf dem Weg zum Detektor innerhalb der Flugzeit von einigen μs und reduzieren die interne Temperatur bzw. Energie der Moleküle.

Dabei können unimolekulare Zerfälle $C_n^{0/+} \rightarrow C_{n-2}^{0/+} + C_2^0$ und Elektronenemissionsereignisse $C_n^0 \rightarrow C_n^+ + e^-$ auftreten. Bei der Fragmentation werden ausschließlich neutrale C_2 -Fragmente beobachtet und die verzögerte Elektronenemission ist nur für neutrale Moleküle relevant. Eine Darstellung der Theorie dieser Zerfälle erfolgt in Abschnitt 17.2. Die detektierten Moleküle können gegenüber dem Endzustand des Streuprozesses deutlich modifiziert sein, wobei diese Effekte vom Grad der internen Anregung der Moleküle durch den Streuprozess abhängen und die Basis der Bestimmung der Energieüberträge auf interne Freiheitsgrade der Fullerene bilden.

Kapitel 17

C₆₀ - Al(100): Elastizität, interne Anregung, Ladungstransfer

In diesem Kapitel werden Studien zu Winkelverteilungen, zur internen Anregung und zum Ladungstransfer für die Streuung von einfach- und zweifachgeladenen C₆₀-Molekülen mit Energien im Bereich $E = 2,5\text{--}62,5$ keV unter $\Phi_{\text{ein}} = 0,8\text{--}3,1^\circ$ entlang hoch-indizierter Richtungen einer sauberen atomar ebenen Al(100)-Oberfläche vorgestellt. Details zum experimentellen Aufbau, zur Präparation der Oberfläche, zur Erzeugung der Fullerenstrahlen und zur Detektion gestreuter Projektile sind in den Kapiteln 2 und 3 dargestellt. Die ortsabhängige Sensitivität des MCP-Detektors wurde durch Referenzmessungen mit einer Wobbeltechnik korrigiert (siehe Abschnitt 2.3.2). Die Bestimmung des Einfallswinkels Φ_{ein} erfolgte durch Streuung von Ar⁰-Atomen, die an der Oberfläche spiegelnd reflektiert werden.

17.1 Inelastische Streuung, Analyse von Winkelverteilungen

17.1.1 Experimentelle Daten

In Abbildung 17.1 sind polare Winkelverteilungen für die Streuung von C₆₀⁺-Molekülen mit Energien $E = 5\text{--}20$ keV und Ar⁰-Atome mit $E = 2,5$ keV an Al(100) unter $\Phi_{\text{ein}} = 2,25^\circ$ gezeigt. Für niedrige Energien werden die Cluster nahezu spekulär mit einer den Ar⁰-Atomen vergleichbaren Winkelverteilung reflektiert. Mit steigender Energie tritt eine zunehmend sub-spekulare Streuung mit breiten asymmetrischen Winkelverteilungen auf. In Abbildung 17.2 sind auslaufende Senkrechtereignisse $E_{\perp}^{\text{aus}} = E \sin^2 \Phi_{\text{aus}}$ für die Maxima (volle Symbole) und Positionen des Abfalls auf die halbe Intensität an den Flanken von Winkelverteilungen (Halbwertspositionen, offene

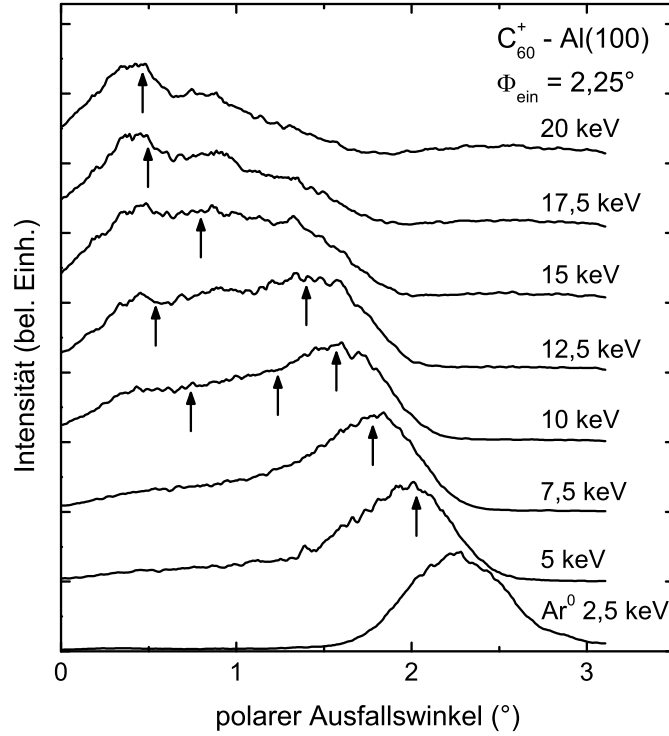


Abbildung 17.1: Wasserfallgraph von polaren Winkelverteilungen für Streuung von Ar⁰-Atomen und C₆₀⁺-Molekülonen mit angegebenen Energien unter $\Phi_{\text{ein}} = 2,25^\circ$ an Al(100). Striche an vertikalen Achsen zeigen Nullniveaus der Verteilungen an. Winkel, für die Fragmentspektren aufgenommen wurden, sind durch Pfeile markiert (siehe Abschnitt 17.2).

Symbole) als Funktion der einlaufenden Senkrechterenergie $E_{\perp}^{\text{ein}} = E \sin^2 \Phi_{\text{ein}}$ für verschiedene Einfallswinkel Φ_{ein} dargestellt. Da die Winkelverteilungen zum Teil relativ breit sind, werden die Halbwertspositionen als Maß für die Ausdehnung der Verteilungen angegeben. Für $E_{\perp}^{\text{ein}} \leq 5\text{--}7\text{ eV}$ werden die Cluster nahezu elastisch gestreut, während die auslaufende Senkrechterenergie für $E_{\perp}^{\text{ein}} \geq 10\text{ eV}$ deutlich reduziert ist. Im Bereich hoher Senkrechterenergien $E_{\perp}^{\text{ein}} \geq 30\text{ eV}$ verlässt die Mehrheit der Projektile die Oberfläche mit Senkrechterenergien $E_{\perp}^{\text{aus}} \leq 5\text{ eV}$. Dies entspricht einem Senkrechterenergieverlust $\Delta E_{\perp} = E_{\perp}^{\text{ein}} - E_{\perp}^{\text{aus}}$ von etwa 90%.¹ Im Rahmen der experimentellen Auflösung sind die Daten unabhängig vom Einfallswinkel (der Trajektorienlänge, Anzahl der Kleinwinkelstöße mit Targetatomen). Die beobachteten Senkrechterenergieverluste können folglich nicht auf einen Energieübertrag auf die Oberfläche zurückgeführt werden.² Dies ist im Einklang mit

¹Es sei darauf hingewiesen, dass das Δ -Symbol in diesem Fall entgegen der üblichen Konvention für das Negative der Energieänderung (Energieverlust) verwendet wird.

²Auch die Detektion von C₂⁰-Fragmenten (siehe unten) hat keinen Einfluss auf die Form der Streuverteilung, einerseits, da die Emission isotrop erfolgen sollte und die relative De-

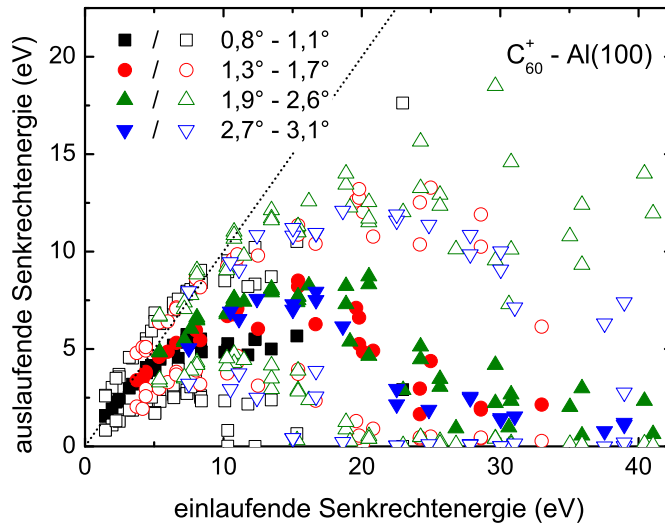


Abbildung 17.2: Auslaufende Senkrechterenergie E_{\perp}^{aus} als Funktion der einlaufenden Senkrechterenergie E_{\perp}^{ein} für Streuung von C_{60}^+ -Molekülonen unter den angegebenen Einfallswinkeln an $\text{Al}(100)$. Volle Symbole [offene Symbole]: Positionen der Maxima [des Abfalls der Intensität auf die Hälfte an den Flanken (Halbwertspositionen)] der Winkelverteilungen. Gepunktete Kurve zeigt spekulare Reflexion.

3D-Trajektorien-simulationen, die ebenfalls einen vernachlässigbaren Einfluss von Energieüberträgen auf die Oberfläche belegen (siehe unten).

17.1.2 Vergleich der experimentellen Daten mit Simulationen

Zur Analyse der Daten wurden klassische 3D-Trajektorien-simulationen durchgeführt, wobei das empirische Tersoff-Potential [356, 357] für die C-C-Wechselwirkung verwendet wurde, das für die Beschreibung von C_{60} -Molekülen als relativ gut geeignet erachtet wird [27, 355, 358]. Das Tersoff-Potential beinhaltet Zwei- und Drei-Teilchen-Beiträge, die von den lokalen Umgebungen der Atome (Winkel zwischen kovalenten Bindungen und Anzahl der Bindungen) abhängen. Es wurde an strukturelle und energetische (Schwingungsspektren) Eigenschaften einer Vielzahl von Kohlenstoffstrukturen angepasst.³ Vor der Kollision mit der Oberfläche erfolgte zunächst eine Relaxation der Cluster in die Gleichgewichtskonfiguration des Tersoff-Potentials. Dies resultiert in nur sehr geringen Abweichungen der Atompositionen von

tektionseffizienz im Vergleich zu großen $\text{C}_{x>50}$ -Fragmenten stark Parallelenergie-abhängig ist (siehe Diskussion in Abschnitt 19.3). Des Weiteren entsprechen die Winkelverteilungen für geladene $\text{C}_{x>50}^+$ -Fragmente, für die keine Überlagerung mit kleineren Fragmenten auftritt, in guter Näherung denen für neutrale Fragmente.

³Die Formeln und Parameter des Tersoff-Potentials sind umfangreich und sollen hier nicht diskutiert werden. Für weitere Informationen wird auf die Literatur verwiesen [356, 357].

der realen Struktur [359]. Für jede Trajektorie wurde der Cluster zufällig orientiert und in der Elementarzelle der Oberfläche positioniert. Rechnungen erfolgen hier für neutrale Moleküle, da C₆₀⁺-Molekülionen schon auf der einlaufenden Trajektorie effizient neutralisiert werden (siehe unten). Im Vergleich zur Größenordnung der Senkrechtenergieverluste ist der Gewinn an Senkrechtenergie für einlaufende Cluster aufgrund der Bildladungswechselwirkung von etwa 0,5 eV (siehe Abschnitt 17.3) vernachlässigbar. Die Modellierung der Oberfläche erfolgte wie in Abschnitt 7.3.1 durch Cluster von $7 \times 7 \times 2$ Al-Atomen mit korrelierten thermischen Auslenkungen für $T = 300$ K. Die thermischen Auslenkungen haben keinen Einfluss auf die in diesem Teil der Arbeit präsentierten Resultate. Analog zum Abschnitt 7.3.1 werden die Newtonschen Bewegungsgleichungen der Atome des C₆₀-Moleküls und der Targetatome durch ein Runge-Kutta-Verfahren vierter Ordnung gelöst. Die Simulationen wurden erfolgreich zur Beschreibung von experimentellen Daten zu azimuthalen Winkelverschiebungen bei der streifenden Streuung von C₆₀⁺-Molekülionen angewendet. Diese sind auf Streuprozesse an niedrig-indizierten Kanälen der Oberfläche zurückzuführen, die eine seitliche Rotation des Clusters mit einer entsprechenden azimuthalen Ablenkung induzieren. Diese Analysen werden in dieser Arbeit nicht dargestellt. Für weitere Details wird auf Referenz [360] verwiesen. Des Weiteren sind die Simulationen in quantitativer Übereinstimmung mit Simulationen von Chancey *et al.* [355] zum Zerschlagen von C₆₀-Molekülen an einer Oberfläche im Bereich hoher Senkrechtenergien $E_{\perp}^{\text{ein}} > 150$ eV (hier nicht gezeigt). Da das Wechselwirkungspotential von C₆₀-Molekülen mit der Al(100)-Oberfläche nicht genau bekannt ist, werden Simulationen für eine Reihe von Potentialansätzen vorgestellt.

Die beobachteten Senkrechtenergieverluste sind auf die Deformation der C₆₀-Moleküle an der Oberfläche zurückzuführen, die in einer Asymmetrie zwischen der ein- und auslaufenden Trajektorie resultiert. Auf der einlaufenden Trajektorie wird kinetische Energie nicht wie im Fall von atomaren Projektilen ausschließlich in potentielle Energie des Projektils vor der Oberfläche umgewandelt, sondern auch auf interne Freiheitsgrade des Moleküls (Deformation) übertragen. Diese interne Anregung relaxiert auf der auslaufenden Trajektorie nicht vollständig und bewirkt einen Verlust an Senkrechtenergie der Bewegung des Schwerpunkts. Typische Deformationen der Cluster an einer Al(100)-Oberfläche für Senkrechtenergien von 1 eV, 10 eV, 30 eV und 50 eV sind in Abbildung 17.3 visualisiert. Gezeigt sind Momentaufnahmen der Atome des Clusters (grün) und der Oberfläche (blau) am Abstand der dichtesten Annäherung des Schwerpunkts des Clusters an die Oberfläche. Der Radius der Kugeln entspricht der halben Reichweite des Tersoff-Potentials, sodass überlappend dargestellte C-Atome über das Tersoff-Potential in Wechselwirkung stehen. Für die Wechselwirkung der C-Atome mit den Al-Atomen der Oberfläche wurde das OCB-Potential verwendet. Während das C₆₀-Molekül für eine Senkrechtenergie von 1 eV kaum

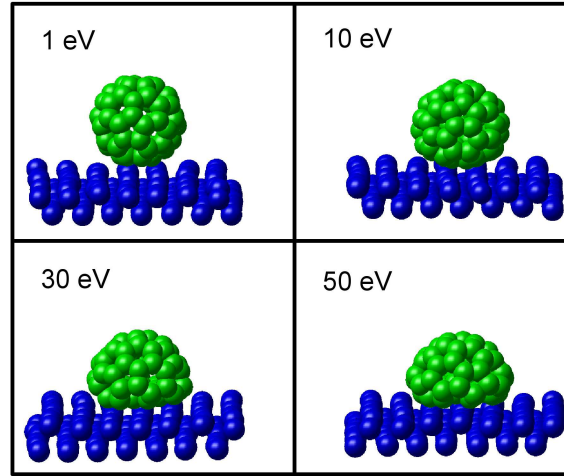


Abbildung 17.3: Momentaufnahmen des C_{60} -Moleküls (grün) und der $Al(100)$ -Oberfläche (blau) am Abstand der dichtesten Annäherung des Schwerpunkts des Moleküls zur Oberfläche für angegebene Senkrechterenergien. Radius der C-Atome symbolisierenden Kugeln entspricht halber Reichweite des Tersoff-Potentials. Für Details siehe Text.

deformiert wird, ist die vertikale Ausdehnung des Moleküls für 50 eV um etwa 25% reduziert. Aufgrund der streifenden Geometrie wird die Oberfläche praktisch nicht deformiert.

Ein direkter Vergleich von simulierten (jeweils ein offener Kreis pro Trajektorie)⁴ mit gemessenen polaren Streuverteilungen (Intensität in Farbskala kodiert) als Funktion der Energie E für $\Phi_{\text{ein}} = 1,65^\circ$ (linkes Teilbild) und $\Phi_{\text{ein}} = 2,25^\circ$ (rechtes Teilbild) ist in Abbildung 17.4 gezeigt. In jedem Teilbild ist links eine Streuverteilung für Ar^0 dargestellt, die zur Definition des Ausfallswinkels der spekularen Reflexion (gestrichelte Linie) dient. Die simulierten Winkelverteilungen sind etwas zu schmal und weisen zu große Ausfallswinkel auf. Die Senkrechterenergieverluste im Bereich hoher Energien werden durch die Simulationen unterschätzt.

Zur detaillierten Analyse der Senkrechterenergieverluste sind die experimentellen Daten aus Abbildung 17.2 (volle und offene Kreise) mit Simulationen (Kurven mit Symbolen) für verschiedene Modellierungen des C_{60} -Moleküls und der Wechselwirkung mit der Oberfläche in Abbildung 17.5 verglichen. Für jeden Satz von Parametern wird die auslaufende Senkrechterenergie $E_{\perp}^{\text{aus}} = E \sin^2 \langle \Phi_{\text{aus}} \rangle$ aus dem mittleren Ausfallswinkel $\langle \Phi_{\text{aus}} \rangle$ für etwa 20 simulierte Trajektorien bestimmt.⁵ Die variierten Parameter umfas-

⁴20 Trajektorien pro Energie, OCB-Potential für C-Al-Wechselwirkung

⁵Aufgrund der Komplexität des Tersoff-Potentials ist die Rechenzeit auf einem Bürocomputer von etwa 1 s für die Trajektorie eines streifend gestreuten Atoms für C_{60} -Moleküle auf etwa 10–60 min erhöht. Die Winkelverteilungen sind allerdings so gut definiert, dass 20 Trajektorien je Parametersatz für eine Bestimmung der mittleren auslau-

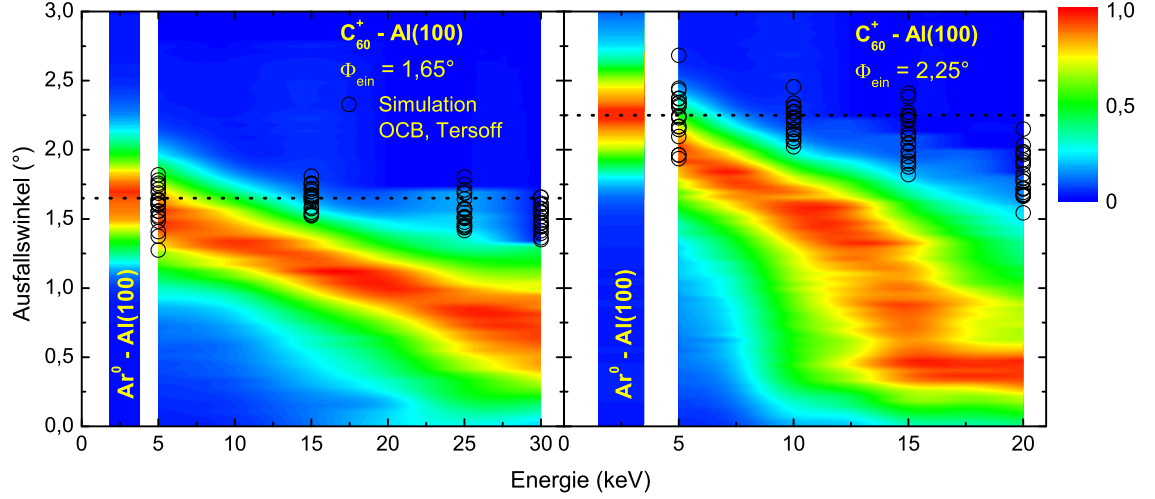


Abbildung 17.4: Normierte gemessene polare Ausfallswinkelverteilungen als Funktion der Energie für Streuung von Ar⁰ (jeweils links in den Teilbildern) und C₆₀ (jeweils rechts in den Teilbildern) an Al(100) unter $\Phi_{\text{ein}} = 1,65^\circ$ (linkes Teilbild) und $\Phi_{\text{ein}} = 2,25^\circ$ (rechtes Teilbild). Intensität in Farbskala kodiert. Offene Kreise: Ausfallswinkel für simulierte Trajektorien. Gestrichelte Linie: spekulare Reflexion. Für Details siehe Text.

sen das C₆₀-Oberflächen-Wechselwirkungspotential, die interne Anregung einlaufender Projektile, Reibungskräfte mit der Oberfläche und das Tersoff-Potential.

Parallel zur Oberfläche gemittelte potentielle Energien für einige der implementierten Potentiale für die Wechselwirkung eines einzelnen C-Atoms des Clusters mit der Al(100)-Oberfläche sind in Abbildung 17.6 gezeigt. Neben dem OCB-Potential (schwarze durchgezogene Kurve) wurden in Anlehnung an potentielle Energien für die Einbettung von C-Atomen in das Elektronengas einer Metalloberfläche (siehe Abschnitt 4.3) attraktive Beiträge der Form $E_c(z) = E_{\text{Einb}}[1 - \tanh(z/a_0 - 4)]/2$ mit $E_{\text{Einb}} = -1$ eV und -2 eV (dünne blaue punkt-gestrichelte und magentafarbene punkt-punkt-gestrichelte Kurven) implementiert, die für große Abstände Null sind und nahe der Oberfläche bei E_{Einb} sättigen. Diese werden zum OCB-Potential addiert (dicke blaue punkt-gestrichelte und magentafarbene punkt-punkt-gestrichelte Kurven) und reproduzieren typische Adsorptionsenergien von Molekülen an Oberflächen von einigen eV. Für $E_{\text{Einb}} = -1$ eV werden des Weiteren die in Referenz [360] beobachteten azimuthalen Ablenkungen von C₆₀-Molekülen an Al(100) aufgrund von Rotationsanregungen durch die Wechselwirkung mit Atomketten niedrig-indizierter Richtungen auf quan-

fenden Senkrechterenergie mit einem Fehler der Größenordnung eV ausreichen. Es werden im Folgenden zum Teil mehrere Simulationen für den gleichen Parametersatz gezeigt, um die statistische Genauigkeit der Simulationen zu demonstrieren.

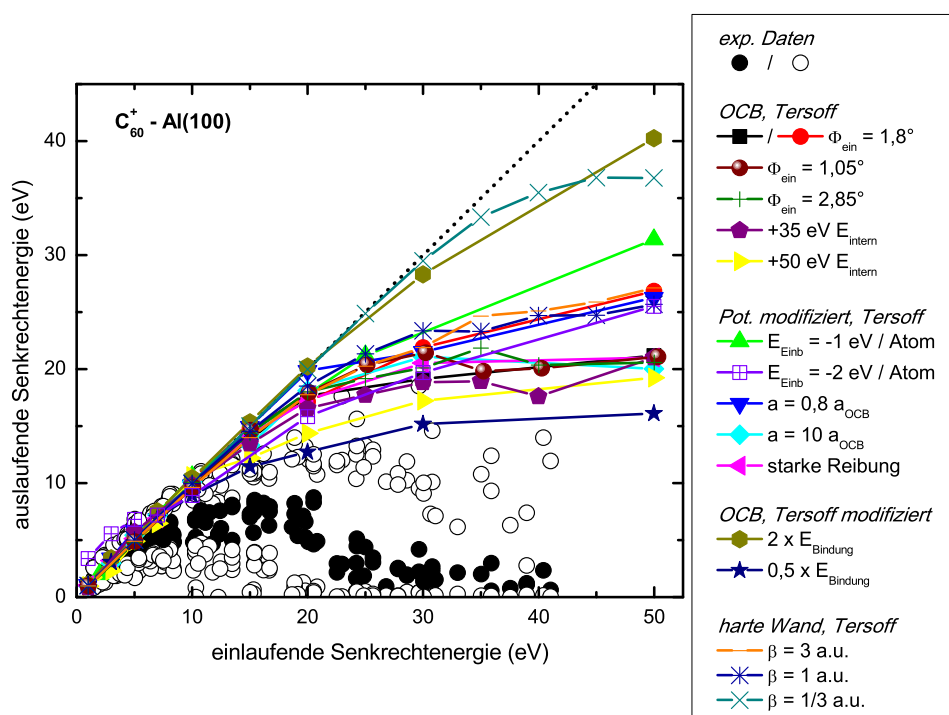


Abbildung 17.5: Vergleich der Daten aus Abbildung 17.2 (volle und offene Kreise) für auslaufende Senkrechterenergie E_{\perp}^{aus} als Funktion der einlaufenden Senkrechterenergie E_{\perp}^{ein} mit Simulationen (Kurven mit Symbolen) für verschiedene Modellierungen des C₆₀-Moleküls und der Wechselwirkung mit der Oberfläche. Gepunktete Kurve zeigt spekulare Reflexion. Für Details siehe Text.

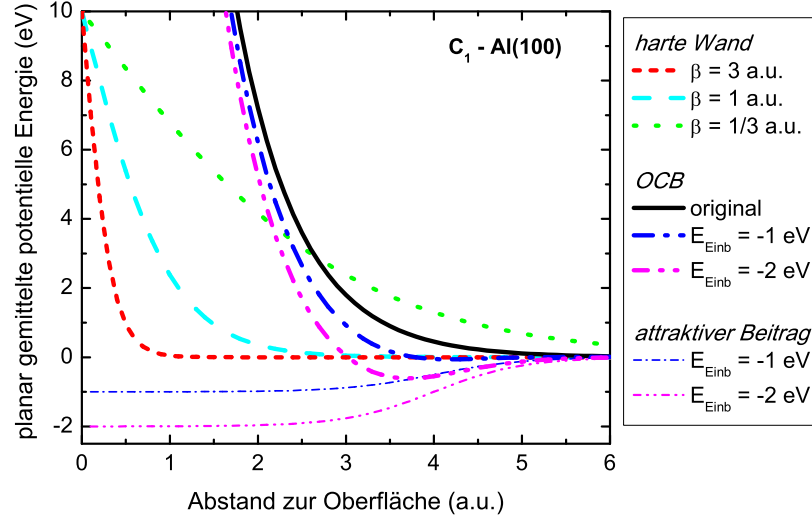


Abbildung 17.6: Parallel zur Oberfläche gemittelte potentielle Energie eines C-Atoms des C₆₀-Moleküls vor einer Al(100)-Oberfläche für eindimensionale Modelle einer harten Wand und die dreidimensionale Modellierung durch das OCB-Potential mit und ohne zusätzlicher attraktiver Beiträge. Für Details siehe Text.

titativem Niveau beschrieben. Stärkere attraktive Beiträge zum Potential werden nicht aufgeführt, da die Cluster für $E_{\text{Einb}} < -2$ eV an der Oberfläche zerrissen werden, im Experiment allerdings intakt bleiben (siehe unten). Neben diesen dreidimensionalen Potentialen für die Wechselwirkung der C-Atome des Moleküls mit der Oberfläche wurden auch eindimensionale Potentiale entsprechend einer harten Wand in der Form $V(z) = \frac{20}{2} \text{ eV} [1 - \tanh(\beta z)]$ verwendet ($\beta = 3 \text{ a.u.} / 1 \text{ a.u.} / \frac{1}{3} \text{ a.u.}$: rote kurz-gestrichelte / cyanfarbene gestrichelte / grüne gepunktete Kurven in Abbildung 17.6). $\beta = 3 \text{ a.u.}$ ($\beta = \frac{1}{3} \text{ a.u.}$) entspricht einem sehr harten (sehr weichen) Oberflächenpotential, wobei der Anstieg des OCB-Potentials zwischen denen der 1D-Potentiale für $\beta = 3 \text{ a.u.}$ und 1 a.u. liegt. Zusätzlich zu den in Abbildung 17.6 gezeigten Potentialen kamen noch Abwandlungen des OCB-Potentials in Form einer reduzierten $a = 0,8a_{\text{OCB}}$ und erhöhten Abschirmlänge $a = 10a_{\text{OCB}}$ zum Einsatz, die ein relativ hartes bzw. weiches dreidimensionales Oberflächenpotential repräsentieren.

Um relevante Einflüsse der Reibung des Fulleren im Elektronengas der Oberfläche (elektronischer Energieverlust) auszuschließen, wurden Simulationen auf Basis einer in den relevanten Geschwindigkeitsbereich unter der Annahme einer Proportionalität zur Geschwindigkeit [3] extrapolierten theoretischen Reibungskraft für C-Atome in einem Jellium-Metall [361] durchgeführt. Dabei wurde die Abstandsabhängigkeit proportional zur Elektronendichte [262] für $z_{\text{Jellium}} = 1,91 \text{ a.u.}$ implementiert. Die Reibungskraft pro C-Atom wurde um nahezu eine Größenordnung erhöht, um eine obere

Schranke für den Einfluss des elektronischen Energieverlusts auf den Senkrechterenergieverlust zu erhalten. Die einlaufenden Cluster im Experiment sind um etwa 35 eV intern angeregt. Deshalb wurde in zwei Simulationen die interne Energie der einlaufenden Moleküle durch Verteilung einer Anregung von 35 eV oder 50 eV auf die internen phononischen Freiheitsgrade erhöht. Des Weiteren wurde die Bindungsenergie der C₆₀-Moleküle um einen Faktor zwei erhöht/reduziert, was einer Erhöhung/Reduzierung der internen Kräfte bei einer Deformation des Clusters um einen Faktor zwei entspricht. Der Einfallswinkel wurde im Bereich $\Phi_{\text{ein}} = 1,05\text{--}2,85^\circ$ variiert, wobei die Senkrechterenergieverluste ebenso wie im Experiment ausschließlich durch die einlaufende Senkrechterenergie bestimmt werden.

17.1.3 Ergebnisse und Diskussion

Trotz umfangreicher teils extremer Variation der Parameter über den physikalisch realistischen Bereich hinaus, werden die Senkrechterenergieverluste von allen Modellen deutlich unterschätzt (siehe Abbildung 17.5). Bis auf das physikalisch unrealistische sehr weiche eindimensionale Potential für $\beta = \frac{1}{3}$ a.u., das im relevanten Energiebereich auf einer Längenskala variiert, die der Größe des C₆₀-Moleküls (Radius 6,7 a.u.) entspricht, fallen die Simulationen für die unterschiedlichen Oberflächenpotentiale zusammen. Des Weiteren können Energieüberträge auf die Oberfläche vernachlässigt werden. Die Senkrechterenergieverluste müssen somit durch interne elastische Eigenschaften des C₆₀-Moleküls bestimmt sein. Diese werden für ein C₆₀-Molekül vor einer Metalloberfläche auch bei deutlicher Variation der internen Kräfte auf Basis des Tersoff-Potentials um einen Faktor zwei offenbar nur unzulänglich beschrieben.

Für Isolatoroberflächen (siehe Kapitel 19) ergibt sich ein deutlich anderes Bild. In den Experimenten werden deutlich kleinere Senkrechterenergieverluste beobachtet. Während sich die Senkrechterenergieverluste der Simulationen für LiF(100) und KCl(100) entsprechend der Erwartung eines vernachlässigbaren Einflusses von Details des Wechselwirkungspotentials nicht von denen für Al(100) unterscheiden, sind sie in relativ guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die elastischen Eigenschaften des C₆₀-Moleküls werden folglich durch die Metalloberfläche (vergleichbare Ergebnisse liegen auch für Be(0001) vor, siehe Kapitel 18) deutlich modifiziert. Denkbar wäre eine ausgeprägte Störung der elektronischen Struktur des Moleküls durch die Metalloberfläche, die sich im Rahmen einer Kopplung von elektronischen und phononischen Freiheitsgraden auf die elastischen Eigenschaften des Moleküls auswirkt [362].

Ein Vergleich der Daten mit bisherigen Studien kann nicht sinnvoll erfolgen, da diese mit deutlich höheren Einfallswinkeln durchgeführt wurden. Die Ergebnisse hängen dadurch zu einem wesentlichen Teil von der Deformation der Oberfläche während des Streuprozesses ab. Weitere Analysen könnten

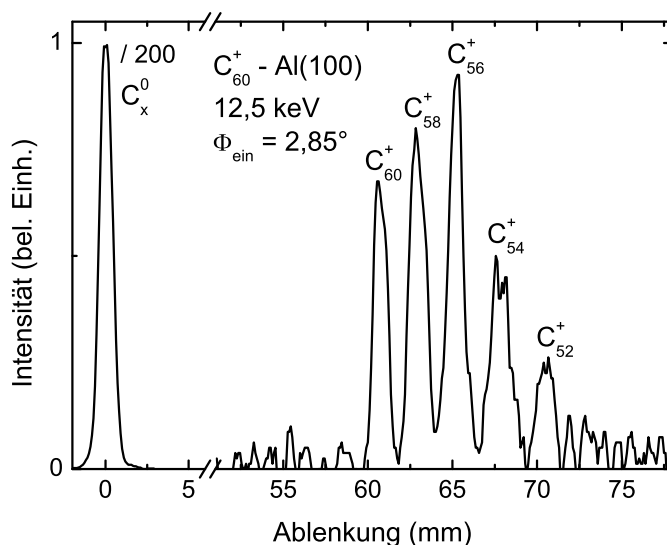


Abbildung 17.7: Fragmentverteilung für Streuung von C_{60}^+ -Molekülen mit $E = 12,5$ keV unter $\Phi_{\text{ein}} = 2,85^\circ$ an Al(100). Intensität für neutrale C_x^0 -Fragmente um Faktor 200 reduziert.

auf Basis von komplexeren Ansätzen für die C-C-Wechselwirkung [27, 363–367] oder insbesondere im Rahmen von Modellen erfolgen, die nicht nur die phononischen sondern auch die elektronischen Freiheitsgrade der Oberfläche und des Moleküls inklusive der gegenseitigen Wechselwirkung einbeziehen. Entsprechende Analysen wären sehr komplex und erfolgen im Rahmen dieser Arbeit nicht. Nebenbei sei bemerkt, dass ähnliche Energieverluste auch für die Dissoziation von geladenen $[C_{60}]_2^{r+}$ -Dimeren auftreten [368, 369].

17.2 Interne Anregung, Fragmentation und Elektronenemission

17.2.1 Experimentelle Daten

Zur Analyse der internen Anregung gestreuter Moleküle wurden Fragmentenspektren an der Position der Maxima der polaren Winkelverteilungen aber auch für weitere polare Ausfallswinkel (siehe z. B. Pfeile in Abbildung 17.1) aufgenommen. Die Selektion des polaren Ausfallswinkels (bzw. Senkrechtenergieverlusts) und die Trennung der geladenen Fragmente erfolgte mittels einer Schlitzblende und anschließender Ablenkung in einem elektrischen Feld. In Abbildung 17.7 ist ein typisches Fragmentspektrum für die Streuung von C_{60}^+ -Molekülen mit $E = 12,5$ keV unter $\Phi_{\text{ein}} = 2,85^\circ$ an Al(100) gezeigt. Die geladenen C_x^+ -Fragmente können eindeutig zugeordnet werden und sind klar getrennt. In den Experimenten dieser Arbeit treten ausschließlich gradzahlige C_x^+ -Fragmente auf. Dies belegt den Ursprung der Fragmentspek-

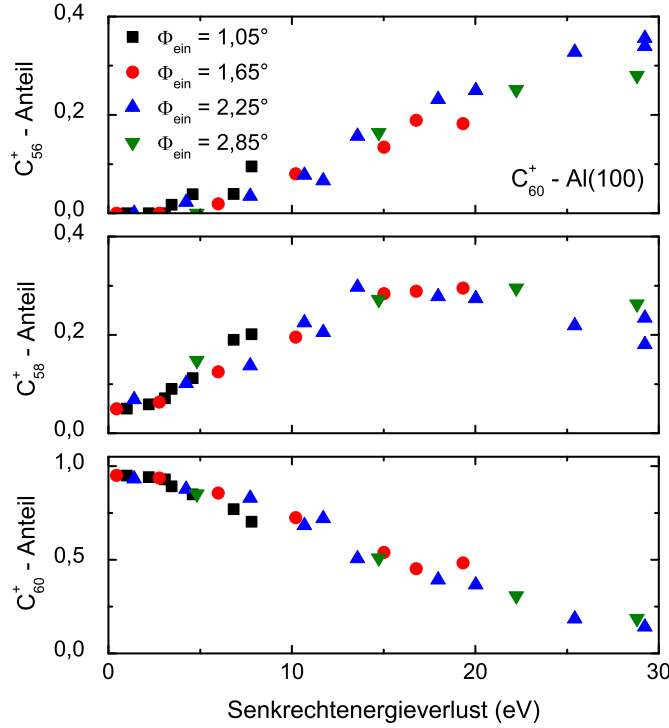


Abbildung 17.8: Auf die Gesamtzahl der detektierten großen C_x^+ -Fragmente, $60 \geq x \geq 52$, normierte C_{60}^+ -, C_{58}^+ - und C_{56}^+ -Fragmentanteile für Streuung von C_{60}^+ an Al(100) als Funktion des Senkrechterenergieverlusts ΔE_\perp für verschiedene angegebene Einfallswinkel Φ_{ein} .

tren in der verzögerten Emission von C_2^0 -Fragmenten und verzögerten Elektronenemission [27, 344] im Anschluss an den Streuprozess mit der Oberfläche. Ein Zerfall des Clusters während des Streuprozesses würde in sowohl gradzahligen als auch kleinen ungradzahligen Fragmenten resultieren und tritt erst für höhere ($E_\perp^{\text{ein}} \geq 200$ eV) als die hier verwendeten Senkrechterenergien auf [345, 346, 349, 355, 370]. An der Schwelle zur Desintegration des C_{60} -Moleküls während des Streuprozesses ist die Verteilung großer Fragmente etwa um C_{50}^+ zentriert [346]. Eine vergleichbar ausgeprägte Fragmentation wird in den Experimenten dieser Arbeit nicht beobachtet (siehe unten). Für den Zerfall des Clusters an der Oberfläche sind höhere interne Anregungen des Moleküls nötig, als sie in den hier vorgestellten Experimenten auftreten. Die C_{60} -Moleküle bleiben folglich während des Streuprozesses intakt.

In Abbildung 17.8 sind auf die Gesamtzahl der detektierten großen C_x^+ -Fragmente, $60 \geq x \geq 52$, normierte C_{60}^+ -, C_{58}^+ - und C_{56}^+ -Fragmentanteile für verschiedene Einfallswinkel als Funktion des Senkrechterenergieverlusts $\Delta E_\perp = E_\perp^{\text{ein}} - E_\perp^{\text{aus}}$ gezeigt. Die an verschiedenen Positionen der Winkelverteilungen für verschiedene Einfallswinkel und Projektilenergien aufgenommenen Fragmentspektren hängen ausschließlich vom Senkrechtere-

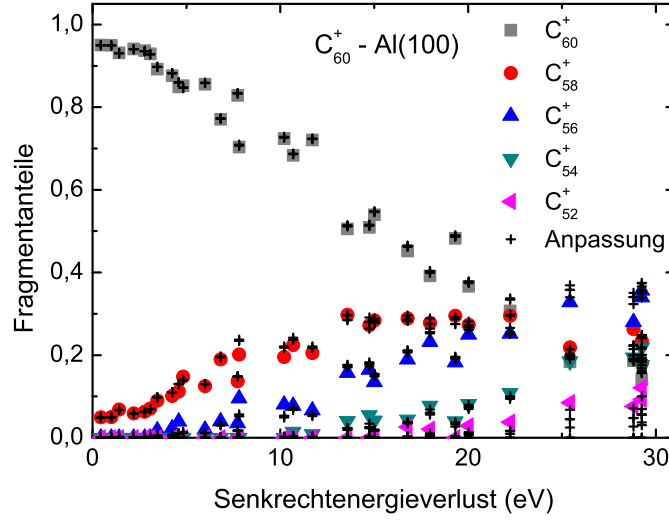


Abbildung 17.9: C_x^+ -Fragmentanteile im Bereich $60 \geq x \geq 52$ für Streuung von C_{60}^+ an Al(100) als Funktion des Senkrechtenergieverlusts (volle Symbole). Plus-Zeichen: Ergebnisse von Anpassungen der Fragmentspektren im Rahmen von Simulationen verzögerter Fragmentation und Ionisation. Für Details siehe Text.

gieverlust ΔE_{\perp} ab. Im Fall relevanter Einflüsse von Energieüberträgen auf die Oberfläche müssten zusätzlich Abhängigkeiten von der Projektilenergie und vom Einfallswinkel auftreten. Energieüberträge auf die Oberfläche sind somit vernachlässigbar. C_x^+ -Fragmentanteile im Bereich $60 \geq x \geq 52$ als Funktion des Senkrechtenergieverlusts ΔE_{\perp} sind in Abbildung 17.9 (volle Symbole) zusammengestellt. Im Bereich kleiner Senkrechtenergien oder Senkrechtenergieverluste von einigen eV werden hauptsächlich intakte C_{60}^+ -Moleküle beobachtet. Mit steigendem Senkrechtenergieverlust setzt eine zunehmende Fragmentation ein: die relativen C_{60}^+ -Anteile fallen und der Schwerpunkt der Verteilung verschiebt sich zu kleineren Fragmenten.

17.2.2 Simulation verzögerter Zerfälle

Zur Bestimmung der internen Anregungsenergie E_{intern} der gestreuten C_{60} -Moleküle wurden die Fragmentspektren im Rahmen einer Arrhenius-Darstellung der Raten für die verzögerte C_2^0 - und Elektronenemission simuliert. Auf Basis des Konzepts der mikrokanonischen Temperatur [371–374] werden die Besetzungen $F_m^q(t)$ der C_{60-2m}^{q+} -Fragmente durch Ratengleichungen

$$\frac{dF_m^q(t)}{dt} = -F_m^q(t) (k_{m \rightarrow m+1}^q + k_m^{q \rightarrow q+1}) + F_m^{q-1}(t) k_m^{q-1 \rightarrow q} + F_{m-1}^q(t) k_{m-1 \rightarrow m}^q \quad (17.1)$$

beschrieben, wobei

$$k_{m \rightarrow m+1}^q = A_D \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T_E}\right)$$

$$k_m^{q \rightarrow q+1} = A_{\text{Ion}}(T_F) \exp\left(-\frac{E_{\text{Ion}}}{k_B T_E}\right)$$

Arrhenius-Raten der verzögerten C_2^0 -Emission und Ionisation darstellen. E_D ist die Dissoziationsenergie für den C_2^0 -Verlust, E_{Ion} die $(q+1)$ te Ionisierungsenergie und T_E (T_F) sind Emissions- (Fragment-) Temperaturen des Clusters, deren Zusammenhang mit der mikrokanonischen Temperatur T_m des Moleküls durch

$$T_E = T_m - \frac{E_{D/\text{Ion}}}{2c_m} \quad (17.2)$$

$$T_F = T_m - \frac{E_{D/\text{Ion}}}{c_m} \quad (17.3)$$

gegeben ist. Der zweite Term in Gleichung (17.2) stellt die sog. „endliche Wärmebadkorrektur“ (finite heat bath correction) [371, 375] mit der mikrokanonischen Wärmekapazität c_m dar. Die kalorische Kurve eines C_{60} -Moleküls kann in guter Näherung mit Hilfe der Zustandssumme eines Systems von harmonischen Oszillatoren berechnet werden [376]. Eine geeignete Approximation im Rahmen der hier relevanten Parameter ist durch

$$E_{\text{intern}} = 0,0147 \frac{\text{eV}}{\text{K}} T_m - 8,46 \text{ eV}$$

gegeben [376, 377]. Die Wärmekapazität weicht nur leicht vom Hochtemperaturlimes $(3 \times 60 - 7)k_B = 0,0149 \frac{\text{eV}}{\text{K}}$ ab.⁶ Die mikrokanonische Wärmekapazität wird deshalb wie folgt approximiert

$$c_m = \frac{3n - 7}{173} 0,0147 \frac{\text{eV}}{\text{K}}, \quad (17.4)$$

wobei $n = 60 - 2m$ die Anzahl der Atome im Cluster bezeichnet. Für die Arrhenius-Faktoren A_D [374, 378, 379] und A_{Ion} [373, 377], Dissoziationsenergien E_D [374, 378, 379] und Ionisierungsenergien E_{Ion} [380–382] werden die Werte von Concina *et al.* [383, 384] verwendet. Diese sind in Tabelle 17.1 aufgeführt. Die Arrhenius-Faktoren und Dissoziationsenergien sind zwar nicht präzise bekannt, die aus den Fragmentspektren abgeleiteten internen Anregungen hängen allerdings nicht von ihrer exakten Wahl ab (siehe Abbildung 17.12).

Die C_{60}^+ -Molekülionen werden effizient an der Oberfläche neutralisiert (siehe Abschnitt 17.3). Daher werden die Ratengleichungen (17.1) für ein

⁶Die mikrokanonische Wärmekapazität c_m ist gegenüber der kanonischen Wärmekapazität c_k um k_B reduziert [371]: $c_m = c_k - k_B$.

Molekül	E_D [eV]	A_D [s ⁻¹]	E_{Ion} [eV]	$A_{\text{Ion}}(T_F)$ [s ⁻¹]
C ₆₀ ⁰	10,6	$2,3 \times 10^{21}$	7,6	$1 \times 10^{15} \frac{T_F}{4000 \text{ K}}$
C ₅₈ ⁰	8,4	2×10^{19}	7,1	$5 \times 10^{14} \frac{T_F}{4000 \text{ K}}$
C ₅₆ ⁰	8,6			
C ₅₄ ⁰	8,4			
C ₅₂ ⁰	8,4			
C ₆₀ ⁺	10,1	$1,2 \times 10^{21}$	11,4	$5 \times 10^{14} \frac{T_F}{4000 \text{ K}}$
C ₅₈ ⁺	8,4	2×10^{19}	11,4	$5 \times 10^{14} \frac{T_F}{4000 \text{ K}}$
C ₅₆ ⁺	8,6			
C ₅₄ ⁺	8,4			
C ₅₂ ⁺	8,4			

Tabelle 17.1: In den Simulationen verwendete Parameter für die verzögerte Ionisation und C₂-Emission [380–384]. Parameter für die Ionisation von geladenen Fullerenen werden nicht benötigt, da diese im hier relevanten Parameterbereich ausschließlich durch Dissoziation zerfallen. Für Details siehe Text.

zunächst neutrales C₆₀⁰-Molekül mit einer internen Anregungsenergie E_{intern} bis zum Zeitpunkt (einige μs) der Fragmentanalyse in den Ablenkplatten 30 cm hinter dem Target mit einem Runge-Kutta-Verfahren [321] integriert. Dann werden die Ladungsanteile (für große Fragmente, siehe Abbildung 17.11 und Fußnote Nr. 8 auf Seite 237) und Besetzungen einfach-geladener Fragmente zum Vergleich mit den experimentellen Daten extrahiert.⁷ Simulierte Fragmentanteile für von der Oberfläche mit $E = 10 \text{ keV}$ (Flugzeit: 5,8 μs) rückgestreute C₆₀⁰-Moleküle als Funktion der ursprünglichen internen Anregungsenergie E_{intern} sind in Abbildung 17.10 gezeigt. Die Formierung geladener Fragmente setzt für $E_{\text{intern}} \approx 40 \text{ eV}$ ein. Mit steigender interner Energie treten kleinere Fragmente auf, wobei nur ein bis zwei geladene Fragmente gleichzeitig erscheinen. Für interne Energien im Bereich $E_{\text{intern}} \geq 40 \text{ eV}$ lassen sich interne Energieverteilungen für einlaufende Cluster aus Fragmentspektren definiert ableiten. Da im Experiment zum Teil mehr als zwei Fragmente gleichzeitig auftreten, müssen die zugehörigen Energieverteilungen eine endliche Breite aufweisen.

⁷Eine zusätzliche Komplexität in den Simulationen ergibt sich dadurch, dass die interne Anregung (mikrokanonische Temperatur) für einen Fragmentzustand von der Abfolge vorhergehender Ionisations- und Dissoziationsereignisse abhängt (siehe Gleichung (17.3)). Die Besetzungen der Fragmente müssen folglich für jeden Formierungsweg in getrennten Variablen erfasst werden. Des Weiteren treten stark unterschiedliche charakteristische Zeitskalen für die sukzessiven Zerfälle aufgrund der schrittweisen Verringerung der Temperatur auf.

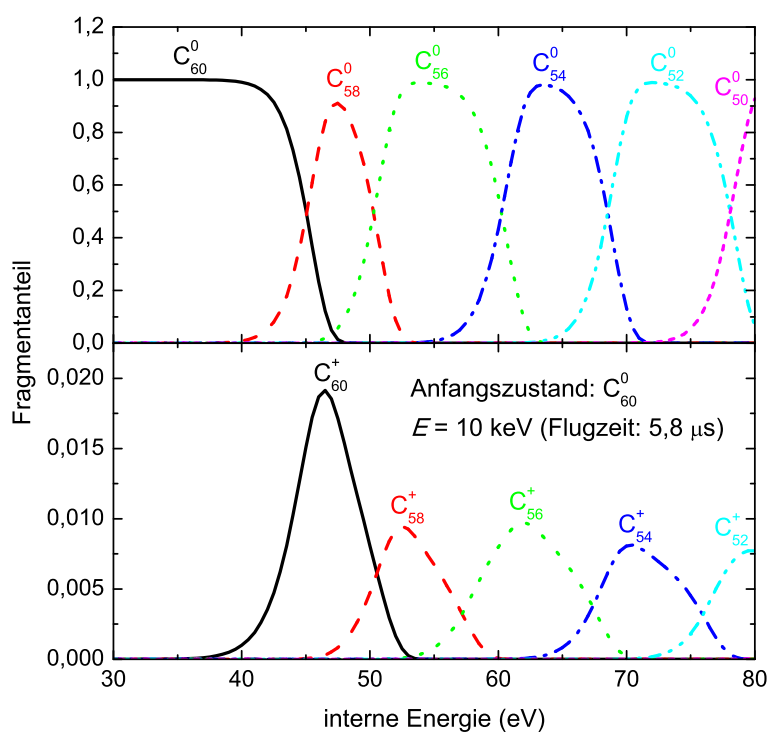


Abbildung 17.10: Simulierte Fragmentanteile als Funktion der internen Anregungsenergie E_{intern} . Anfangszustand: C_{60}^0 , Flugzeit: $5,8 \mu\text{s}$ (entspricht $E = 10 \text{ keV}$). Für Details siehe Text.

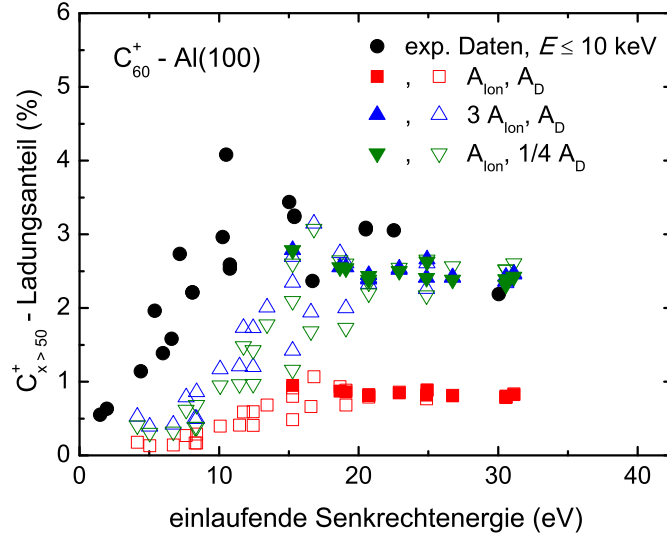


Abbildung 17.11: Gemessene Anteile positiver Ionen für große Fragmente $C_{x>50}^{0/+}$ (volle schwarze Kreise) als Funktion der einlaufenden Senkrechtenergie für die Streuung von C_{60}^+ -Molekülionen mit $E \leq 10$ keV an Al(100). Daten werden mit Simulationen auf Basis von Anpassungen an Fragmentspektren für verschiedene angegebene Modifikationen der Arrhenius-A-Faktoren aus Tabelle 17.1 verglichen. Volle Symbole: Resultate für Anpassungen der mittleren Energie und der vollen Halbwertsbreite der internen Energieverteilung. Offene Symbole: Resultate auf Basis einer Anpassung der mittleren Energie unter Verwendung der linearen Approximation für die volle Halbwertsbreite der internen Energieverteilung. Für Details siehe Text.

17.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Zur Ableitung der internen Energien der gestreuten Cluster wurden die Fragmentspektren auf Basis von Gauß-förmigen Energieverteilungen angepasst. Eine gleichzeitige Ableitung der mittleren Energie und der Breite der Energieverteilung kann nur für Fragmentspektren mit mindestens drei Fragmenten erfolgen (siehe Abbildung 17.10), wie sie für Senkrechtenergien $\Delta E_{\perp} > 13$ eV auftreten. Deshalb wurden die Daten zunächst in diesem Bereich analysiert, wobei eine lineare Abhängigkeit der vollen Halbwertsbreite FWHM der Energieverteilung vom Senkrechtenergieverlust ΔE_{\perp} der Form $\text{FWHM} = 0,47 \Delta E_{\perp} + 14$ eV (gestrichelte Kurve in Abbildung 17.12) beobachtet wurde. Durch Extrapolation dieser Funktion in den Bereich $\Delta E_{\perp} < 13$ eV wurden die Breiten der Verteilungen festgelegt, für die nur der Mittelwert der Energieverteilung aus den Fragmentspektren abgeleitet werden kann. Wie in Abbildung 17.9 gezeigt, werden die gemessenen Fragmentspektren (volle Symbole) durch die simulierten angepassten Fragmentspektren (Plus-Zeichen) gut beschrieben.

In Abbildung 17.11 sind Anteile positiver Ionen für große Fragmente

$C_{x>50}^{0/+}$ (volle schwarze Kreise) als Funktion der einlaufenden Senkrechtenergie für die Streuung von C_{60}^+ -Molekülonen mit $E \leq 10$ keV an Al(100) gezeigt.⁸ Die Ionenanteile sind klein und konsistent mit der erwarteten (siehe Abschnitt 17.3) effizienten Neutralisierung der C_{60}^+ -Molekülonen auf der einlaufenden Trajektorie. Unter der Annahme einer vollständigen Neutralisation an der Oberfläche werden die Ladungsanteile durch die verzögerte Elektronenemission bestimmt. Sie können auf Basis des Ratengleichungssystems (17.1) für die aus den Fragmentspektren bestimmten internen Energieverteilungen berechnet werden. Für die in Tabelle 17.1 angegebenen Parameter sind die Ladungsanteile einen Faktor drei zu klein (volle rote Quadrate). Dies kann durch Erhöhung von A_{Ion} oder Verringerung von A_{D} korrigiert werden. Im Rahmen der Unsicherheit der Kenntnis der (temperaturabhängigen) Arrhenius- A -Faktoren und Dissoziationsenergien [27, 344, 371–373, 377–379, 383–385] werden dafür nur moderate Modifikationen benötigt. Simulationen für $(3A_{\text{Ion}}; A_{\text{D}})$ (volle blaue aufwärtsgerichtete Dreiecke) und $(A_{\text{Ion}}; \frac{1}{4}A_{\text{D}})$ (volle grüne abwärtsgerichtete Dreiecke) sind in quantitativer Übereinstimmung mit den Daten, sodass keine Hinweise für eine unvollständige Neutralisierung der Cluster an der Oberfläche vorliegen. Die offenen Symbole zeigen Simulationen auf Basis der linearen Extrapolation der vollen Halbwertsbreite der internen Energieverteilung. Im Bereich niedriger Senkrechtenergien bzw. niedriger Senkrechtenergieverluste ergeben sich Abweichungen. Diese lassen sich durch eine Erhöhung der internen Energie von nur einigen eV korrigieren. Geringfügige Abweichungen der internen Energieverteilung von einer Gaußverteilung im Bereich niedriger Senkrechtenergien (niedriger Energieüberträge auf interne Freiheitsgrade im Streuprozess, siehe unten), der (temperaturabhängigen) Arrhenius- A -Faktoren oder Dissoziationsenergie für den Zerfall von C_{60}^0 reichen aus, um die Abweichungen zu erklären. Die Ladungsanteile können folglich durch verzögerte Ionisationsprozesse erklärt werden. Da $C_{x>50}^+$ -Ionen durch verzögerte Prozesse nicht neutralisiert werden können, liefern die Ladungsanteile bei strenger

⁸Der Anteil positiver Ionen für große $C_{x>50}^{0/+}$ -Fragmente P_+ wurde, wie in Abbildung 6.1 gezeigt, durch Ablenkung der gestreuten Projektile in einem elektrischen Feld und anschließende Detektion mit dem MCP-Detektor bestimmt. Er ist durch $P_+ = \frac{N_+}{N_+ + N_0}$ gegeben, wobei N_+ die Anzahl detektierter positiver Fragmente C_x^+ für $60 \geq x > 50$ und N_0 die Anzahl detektierter neutraler Fragmente C_x^0 für $60 \geq x > 0$ bezeichnet. Da die Cluster nicht an der Oberfläche zerbrechen (siehe Abschnitt 16.1 und Diskussion in Abschnitt 17.2.1) treten ausschließlich große neutrale C_x^0 -Fragmente mit $60 \geq x > 50$ und aus der verzögerten Fragmentation resultierende C_2^0 -Fragmente auf. Letztere können ebenfalls detektiert werden und würden in diesem Fall den Ladungsanteil P_+ großer Fragmente verfälschen. Im Energiebereich $E \leq 10$ keV (einlaufendes C_{60}^+ -Molekülion) beträgt die relative Nachweiswahrscheinlichkeit des MCP-Detektors für C_2^0 -Fragmente aufgrund ihrer niedrigen Energien $E_{C_2} \leq 0,33$ keV im Vergleich zu großen $C_{x>50}^0$ -Fragmenten weniger als 5%, sodass die Ladungsanteile nicht durch Überlagerung detektierter C_2^0 -Fragmente verfälscht werden. Eine detaillierte Diskussion der relativen Detektionseffizienz erfolgt in Abschnitt 19.3.

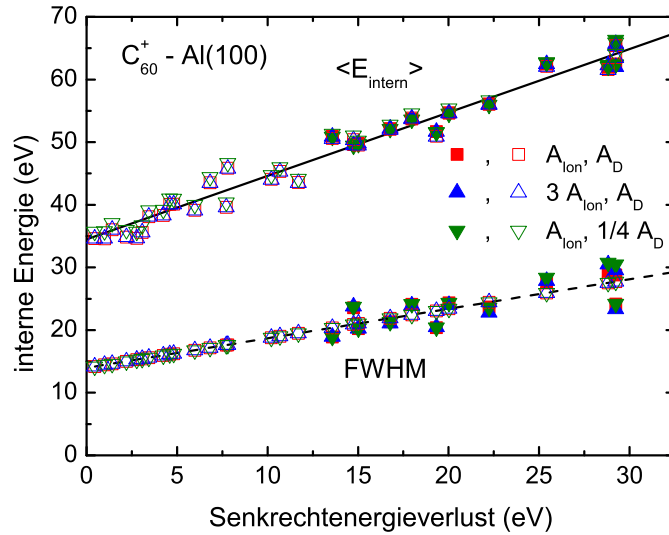


Abbildung 17.12: Mittlere Energie $\langle E_{\text{intern}} \rangle$ und volle Halbwertsbreite FWHM der durch Anpassung der Fragmentspektren aus Abbildung 17.9 abgeleiteten Gaußförmigen internen Energieverteilungen als Funktion des Senkrechtenergieverlusts ΔE_{\perp} für verschiedene angegebene Modifikationen der Arrhenius-A-Faktoren aus Tabelle 17.1. Volle Symbole: Resultate für Anpassungen der mittleren Energie und der vollen Halbwertsbreite der internen Energieverteilung. Offene Symbole: Resultate auf Basis einer Anpassung der mittleren Energie unter Verwendung der linearen Approximation für die volle Halbwertsbreite $\text{FWHM} = 0,47\Delta E_{\perp} + 14 \text{ eV}$ (gestrichelte Kurve) der internen Energieverteilung. Schwarze durchgezogene Kurve: $\langle E_{\text{intern}} \rangle = \Delta E_{\perp} + 34,5 \text{ eV}$, d. h. voller Transfer des Senkrechtenergieverlusts auf interne Freiheitsgrade des Moleküls. Für Details siehe Text.

Auslegung untere Schranken für die Neutralisationswahrscheinlichkeit von C₆₀⁺-Molekülonen im Streuprozess mit der Al(100)-Oberfläche von 97–99%.

In Abbildung 17.12 sind die mittleren Energien $\langle E_{\text{intern}} \rangle$ und die vollen Halbwertsbreiten FWHM der durch Anpassung der Fragmentspektren aus Abbildung 17.9 abgeleiteten Gaußförmigen internen Energieverteilungen als Funktion des Senkrechtenergieverlusts ΔE_{\perp} für verschiedene Arrhenius-A-Faktoren gezeigt. Anpassungen auf Basis der [ohne Verwendung der] linearen Approximation (schwarze gestrichelte Kurve) der vollen Halbwertsbreite sind durch offene [volle] Symbole gekennzeichnet. Die genaue Wahl der A-Faktoren hat keinen Einfluss auf die interne Energieverteilung. Sowohl die mittlere Energie $\langle E_{\text{intern}} \rangle$ als auch die volle Halbwertsbreite FWHM steigen linear mit dem Senkrechtenergieverlust ΔE_{\perp} an. Die schwarze durchgezogene Kurve $\langle E_{\text{intern}} \rangle = \Delta E_{\perp} + 34,5 \text{ eV}$ ist in guter Übereinstimmung mit den Daten. Sie entspricht einem vollen Transfer des Senkrechtenergieverlusts auf interne Freiheitsgrade des Moleküls und einer internen Energie der einlaufenden Moleküle von etwa 35 eV.

Aus 3D- und 1D-Trajektorienimulationen (siehe Abschnitt 17.1.2 für

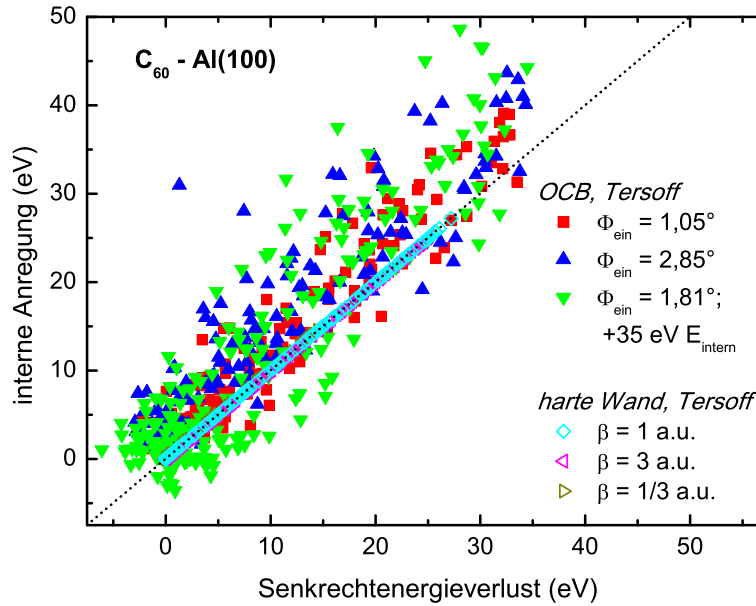


Abbildung 17.13: Aus Trajektoriensimulationen bestimmte Energieüberträge auf interne Freiheitsgrade für die Streuung von C_{60} an $Al(100)$ als Funktion des Senkrechtenergieverlusts für die angegebenen Parameter. Für Details siehe Text.

eine Beschreibung der Simulationen) des Streuprozesses mit der Oberfläche abgeleitete Änderungen der internen Energie als Funktion des Senkrechtenergieverlusts für individuelle Trajektorien sind in Abbildung 17.13 gezeigt. Im Fall der Modellierung der Oberfläche durch eine eindimensionale harte Wand (offene Symbole) stimmen Senkrechtenergieverlust und interne Anregung überein. Für die dreidimensionale Modellierung der Oberfläche inklusive thermischer Auslenkungen (volle Symbole) ergibt sich das gleiche Bild, wobei die Energieüberträge auf interne Freiheitsgrade aufgrund der schwachen Kopplung der senkrechten und parallelen Bewegung zur Oberfläche um etwa $\pm 5 \text{ eV}$ variieren. Die Breite der Verteilung der internen Anregungen nimmt mit steigendem Senkrechtenergieverlust zu. Diese Resultate sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Energieüberträgen auf interne Freiheitsgrade.

Da die Senkrechtenergie im Regime der streifenden Streuung nicht auf die Oberfläche übertragen wird, sind die Energieüberträge auf interne Freiheitsgrade des C_{60} -Moleküls deutlich größer als in bisherigen Studien für steileren Einfall [345, 346, 349]. Die in diesem Abschnitt vorgestellten Energieüberträge auf interne Freiheitsgrade wurden für Einfallswinkel im Bereich von $\Phi_{\text{ein}} = 1\text{--}3^\circ$ aufgenommen und hängen ausschließlich vom Senkrechtenergieverlust ab. Trajektoriensimulationen auf Basis typischer Reibungskräfte für Atome [3, 361] sagen für den Parameterbereich der vorgestellten Experimente elektronische Energieverluste von einigen eV bis zu eini-

gen 10 eV voraus. Für eine konstante Senkrechtenergie (fester Abstand der dichtesten Annäherung) ist der elektronische Energieverlust $\int \frac{dE}{dx} dx$ proportional zu $\sin^{-2} \Phi_{\text{ein}}$, da sowohl die Trajektorienlänge als auch die Reibungskraft $\frac{dE}{dx} \propto v = \frac{v_{\perp}}{\sin \Phi_{\text{ein}}}$ im Regime der streifenden Streuung mit $\sin^{-1} \Phi_{\text{ein}}$ skalieren. Für $\Phi_{\text{ein}} = 1,65^\circ$ und $\Phi_{\text{ein}} = 2,85^\circ$ würde sich der Parallelenergieverlust um einen Faktor drei unterscheiden. Bei konstanter Senkrechtenergie sind die Fragmentspektren für beide Winkel allerdings im Rahmen der Auflösung des Experiments identisch. Als mögliche Erklärungen würden kleine elektronische Reibungskräfte für C₆₀-Moleküle vor Al(100) oder ein vernachlässigbarer Einfluss einer Rotation des gesamten Clusters (kein interner Freiheitsgrad, siehe auch Gleichung (17.4)) auf den Zerfall interner Anregungen durch verzögerte Prozesse in Frage kommen. Messungen des gesamten Energieverlusts (einschließlich der Parallelbewegung) durch Flugzeitmethoden in zukünftigen Experimenten wären von großem Interesse.

17.3 Ladungstransfer

17.3.1 Messmethode

Entsprechend der in Kapitel 5 vorgestellten Konzepte werden einfach- und zweifach-geladene C₆₀-Moleküle (Ionisierungsenergien siehe Tabelle 17.1) bei der Streuung an Metalloberflächen durch resonanten Ladungstransfer eines Elektrons nahe des Fermi-Niveaus in einen angeregten Zustand des Moleküls neutralisiert. Aufgrund der hohen Effizienz des resonanten Ladungstransfers werden keine messbaren Anteile von den Streuprozess überlebenden C₆₀⁺-Molekülonen erwartet. Dies ist konsistent mit der Erklärung der gemessenen Ladungsanteile für die Streuung von C₆₀⁺-Molekülonen an Al(100) (Abbildung 17.11) durch eine verzögerte Ionisation im Anschluss an den Streuprozess. Die im Teil II der Arbeit zur Vermessung von AN-Raten verwendeten tomographischen Methoden können daher nicht angewendet werden. Der Ladungstransfer findet bei relativ großen Abständen statt, bei denen die Wechselwirkungspotentiale auf Basis von klassischen Bildladungskonzepten beschrieben werden können (siehe Kapitel 4) und daher mit hoher Genauigkeit bekannt sind. Deshalb kann eine Ableitung der Umladungsabstände durch Bestimmung von Senkrechtenergiegewinnen aus Verschiebungen von Winkelverteilungen für Projektilen unterschiedlicher einlaufender Ladungszustände erfolgen (siehe auch Abschnitt 6.1) [3, 12]. Eine zusätzliche Komplexität im Vergleich zu entsprechenden Studien mit atomaren Projektilen tritt hier dadurch auf, dass die Senkrechtenergie der neutralisierten Cluster im Streuprozess mit der Oberfläche nicht erhalten ist, sondern zum Teil auf interne Freiheitsgrade übertragen wird. Diese Senkrechtenergieverluste (siehe Abschnitt 17.1) müssen in Referenzmessungen bestimmt werden. Da die Produktion von definierten Strahlen neutraler Moleküle mit der Appara-

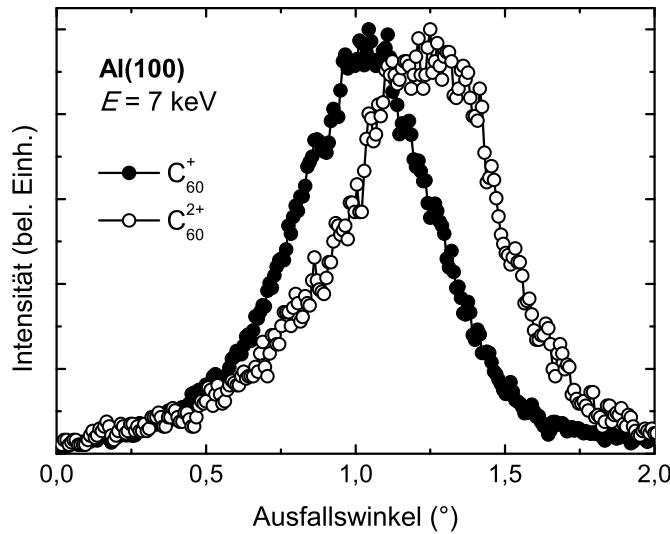


Abbildung 17.14: Intensität neutralisierter Projektile als Funktion des polaren Ausfallswinkels für Streuung von C_{60}^+ - (volle Kreise) und C_{60}^{2+} -Molekülonen (offene Kreise) mit $E = 7$ keV unter $\Phi_{\text{ein}} = 1,0^\circ$ an Al(100).

tur nicht möglich ist⁹, sind diese Referenzmessungen mit einfach-geladenen Molekülen erfolgt und es wurde die Neutralisation von zweifach-geladenen Molekülen studiert. Die in diesem Abschnitt angegebenen Abstände z' werden auf die Bildebene z_{BE} der Oberfläche bezogen (siehe Abschnitt 4.4).

In Abbildung 17.14 sind polare Winkelverteilungen für die Streuung von C_{60}^+ - (volle Kreise) und C_{60}^{2+} -Molekülonen (offene Kreise) mit $E = 7$ keV unter $\Phi_{\text{ein}} = 1,0^\circ$ an einer Al(100)-Oberfläche gezeigt. Im Vergleich zur Winkelverteilung für einlaufende C_{60}^+ -Molekülonen ist die Winkelverteilung für die Streuung von C_{60}^{2+} -Molekülonen deutlich zu größeren Ausfallswinkeln verschoben. Diese Verschiebung resultiert aus unterschiedlichen attraktiven Kräften für die einlaufenden Trajektorie der einfach- und zweifach-geladenen Cluster vor der Neutralisation.

Im Rahmen des aktuellen Verständnisses der Neutralisation von mehrfach-geladenen Ionen an Oberflächen [3, 6, 13, 298] (siehe Kapitel 5) ergibt sich in Übereinstimmung mit einem COB-Modell für das C_{60} -Molekül (siehe unten) das folgende Szenario: Aufgrund der niedrigeren Potentialbarriere findet der

⁹Da die Moleküle aufgrund der Produktion in der EZR-Quelle in einem relativ hoch-angeregten Zustand vorliegen und Energieüberträge im Gastarget der Größenordnung eV genügen, um eine Fragmentation der einlaufenden Moleküle zu induzieren, konnten an der Apparatur keine definierten Experimente mit neutralen Clustern durchgeführt werden. Beim Betrieb des Gastargets wurde eine relevante Fragmentation der nicht neutralisierten Moleküle beobachtet. Beim Betrieb des Gastargets mit verringerten Drücken zur Reduzierung der Energieüberträge auf interne Freiheitsgrade reicht die Intensität des Strahls für eine Aufnahme von Fragmentspektren gestreuter Projektile nicht aus. Die Zusammensetzung eines neutralen Molekülstrahls wäre somit nicht hinreichend genau bekannt.

erste Elektroneneinfang $C_{60}^{2+} \rightarrow C_{60}^+$ bei deutlich größeren Abständen $z'_{2+\rightarrow+}$ statt als die Neutralisation $C_{60}^+ \rightarrow C_{60}^0$, $z'_{2+\rightarrow+} > z'_{+\rightarrow 0}$. Die Neutralisation von zweifach-geladenen Molekülen kann folglich in zwei Teilschritte zerlegt werden, wobei der zweite Schritt der finalen Neutralisation $C_{60}^+ \rightarrow C_{60}^0$ in guter Näherung für einlaufende einfach- und zweifach-geladene Moleküle identisch (gleicher Neutralisationsabstand) ist. Die Neutralisation findet in einem Abstandsbereich $z' \gtrsim 13$ a.u. statt. In diesem Abstandsbereich ist die potentielle Energie neutraler Cluster um Größenordnungen kleiner als die einlaufende Senkrechtenergie $V_0(z' \gtrsim 13 \text{ a.u.}) \ll E_{\perp}^{\text{ein}} = \text{einige eV}$ (siehe Abbildung 17.6). Der Streuprozess mit der Oberfläche erfolgt daher im Anschluss an die Neutralisation, wobei die auslaufende Senkrechtenergie E_{\perp}^{aus} im hier relevanten Bereich niedriger Senkrechtenergien von einigen eV streng monoton von der den Streuprozess bestimmenden mikroskopischen Senkrechtenergie des neutralisierten Moleküls $E_{\perp}^{\text{mikr.}}$ (inkl. Bildladungsattraktion bis zur finalen Neutralisation) abhängt (siehe Abbildung 17.2). $E_{\perp}^{\text{mikr.}}$ ist durch

$$\begin{aligned} C_{60}^+ : E_{\perp,+}^{\text{mikr.}} &= E_{\perp}^{\text{ein}} + V_0(z'_{+\rightarrow 0}) - V_+(z'_{+\rightarrow 0}) \approx E_{\perp}^{\text{ein}} - V_+(z'_{+\rightarrow 0}) \\ C_{60}^{2+} : E_{\perp,2+}^{\text{mikr.}} &= E_{\perp}^{\text{ein}} + [V_+(z'_{2+\rightarrow+}) - V_{2+}(z'_{2+\rightarrow+})] + [V_0(z'_{+\rightarrow 0}) - V_+(z'_{+\rightarrow 0})] \\ &= E_{\perp,+}^{\text{mikr.}} + V_+(z'_{2+\rightarrow+}) - V_{2+}(z'_{2+\rightarrow+}) \end{aligned}$$

gegeben, wobei $V_0(z'_{+\rightarrow 0}) \approx 0$ / V_+ / V_{2+} Wechselwirkungspotentiale für neutrale / einfach-geladene / zweifach-geladene Moleküle bezeichnen. Für eine einlaufende Senkrechtenergie E_{\perp}^{ein} ist die mikroskopische Senkrechtenergie für einlaufende C_{60}^{2+} -Molekülonen aufgrund der Änderung der potentiellen Energie (Senkrechtenergiegewinn) beim ersten Elektroneneinfang gegenüber dem Fall einlaufender C_{60}^+ -Molekülonen um

$$\Delta V(z'_{2+\rightarrow+}) = V_+(z'_{2+\rightarrow+}) - V_{2+}(z'_{2+\rightarrow+})$$

erhöht. Dies resultiert in einer erhöhten auslaufenden Senkrechtenergie E_{\perp}^{aus} . Für einlaufende C_{60}^+ -Molekülonen erhält man die gleiche auslaufende Senkrechtenergie E_{\perp}^{aus} , indem man die einlaufende Senkrechtenergie E_{\perp}^{ein} um die Differenz der Senkrechtenergiegewinne von C_{60}^{2+} und C_{60}^+ auf der einlaufenden Trajektorie

$$\Delta E_{\perp}^{\text{ein}} = \Delta V(z'_{2+\rightarrow+}) = E_{\perp,2+}^{\text{mikr.}} - E_{\perp,+}^{\text{mikr.}} \quad (17.5)$$

erhöht. Da $\Delta V_{2+\rightarrow+}(z')$ im relevanten Bereich großer Abstände $z' \gtrsim 13$ a.u. $\gg z_{\text{BE}}$ genau bekannt ist (siehe Abbildung 17.17, unteres Teilbild)¹⁰, kann $z'_{2+\rightarrow+}$ aus $\Delta E_{\perp}^{\text{ein}}$ abgeleitet werden.

¹⁰Für punktförmige Projektile (kleine Polarisierbarkeit) gilt nach Gleichung (4.5): $\Delta V(z') = \frac{3}{4z'}$. Aufgrund der Größe des C₆₀-Moleküls (Radius: 6,7 a.u.) ergeben sich leichte Abweichungen aufgrund der Polarisierung der Molekülonen (siehe Abbildung 17.17).

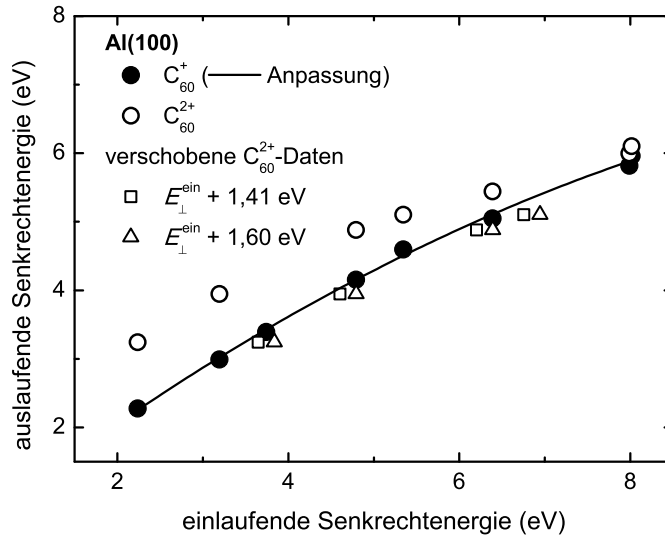


Abbildung 17.15: Aus den Maxima gemessener polarer Winkelverteilungen abgeleitete auslaufende Senkrechterenergien E_{\perp}^{aus} als Funktion der einlaufenden Senkrechterenergie E_{\perp}^{ein} für Streuung von C_{60}^{+} - (volle Kreise) und C_{60}^{2+} -Molekülonen (offene Kreise) an Al(100). Durchgezogene Kurve: Anpassung zur Interpolation der Daten für Streuung von C_{60}^{+} . Offene Quadrate (offene Dreiecke): einlaufende Senkrechterenergie E_{\perp}^{ein} von C_{60}^{2+} um $\Delta E_{\perp}^{\text{ein}} = 1,41 \text{ eV}$ ($\Delta E_{\perp}^{\text{ein}} = 1,60 \text{ eV}$) erhöht.

17.3.2 Experimentelle Ergebnisse, theoretisches Modell und Diskussion

Aus den Maxima von polaren Winkelverteilungen abgeleitete auslaufende Senkrechterenergien E_{\perp}^{aus} als Funktion der einlaufenden Senkrechterenergie E_{\perp}^{ein} für die Streuung von C_{60}^{+} - (volle Kreise) und C_{60}^{2+} -Molekülonen (offene Kreise) an Al(100) sind in Abbildung 17.15 dargestellt. Die als durchgezogene Kurve gezeigte Anpassung dient zur Interpolation der Daten für die Streuung von C_{60}^{+} . Bei konstanter einlaufender Senkrechterenergie sind die auslaufenden Senkrechterenergien für die Streuung von C_{60}^{2+} gegenüber denen für C_{60}^{+} erhöht. Für eine Erhöhung der einlaufenden Senkrechterenergie um $\Delta E_{\perp}^{\text{ein}} = 1,41 \text{ eV}$ entsprechend der Vorhersage eines COB-Modells für das C_{60} -Molekül nach Gleichung (17.5) (offene Quadrate, siehe unten) fallen die Daten für die Streuung von C_{60}^{2+} in guter Näherung mit denen von C_{60}^{+} zusammen. Die im Rahmen eines COB-Modells für ein punktförmiges X^{2+} -Ion vorhergesagte Verschiebung der einlaufenden Senkrechterenergie um $\Delta E_{\perp}^{\text{ein}} = 1,60 \text{ eV}$ (offene Dreiecke) ist in schlechter Übereinstimmung mit den Daten für C_{60}^{+} .

Die aus den Daten der Abbildung 17.15 abgeleitete Differenz $\Delta E_{\perp}^{\text{ein}}$ der Senkrechterenergiegewinne von C_{60}^{2+} und C_{60}^{+} auf der einlaufenden Trajektorie als Funktion der einlaufenden Senkrechterenergie E_{\perp}^{ein} (volle Kreise) ist

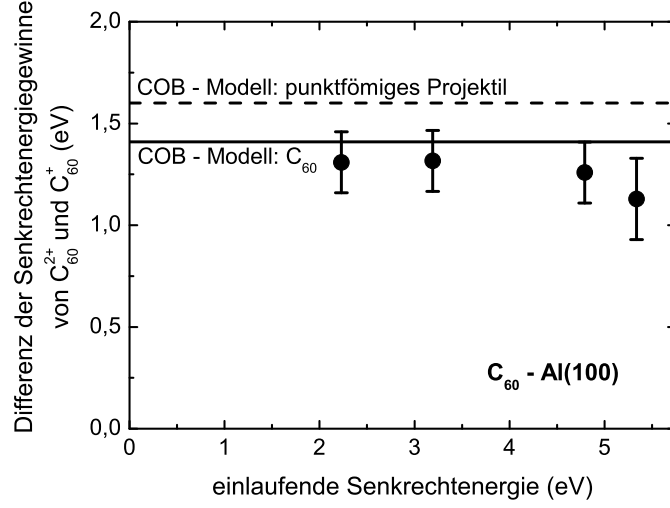


Abbildung 17.16: Aus den Daten der Abbildung 17.15 abgeleitete Differenz $\Delta E_{\perp}^{\text{ein}}$ der Senkrechterenergiegewinne von C_{60}^{2+} und C_{60}^{+} auf der einlaufenden Trajektorie als Funktion der einlaufenden Senkrechterenergie (volle Kreise). Durchgezogene Kurve: Vorhersage $\Delta V(z'_{2+\rightarrow+}) = 1,41$ eV des COB-Modells für C_{60} -Molekül. Gestrichelte Kurve: Vorhersage $\Delta V(z'_{2+\rightarrow+}) = 1,60$ eV des COB-Modells für punktförmiges Teilchen. Für Details siehe Text.

in Abbildung 17.16 gezeigt.¹¹ Die Senkrechterenergiedifferenzen $\Delta E_{\perp}^{\text{ein}}$ sind in guter Übereinstimmung mit der Vorhersage $\Delta V(z'_{2+\rightarrow+}) = 1,41$ eV eines COB-Modells für das C_{60} -Molekül (durchgezogene Kurve), während das COB-Modell für ein punktförmiges Ion zu große Senkrechterenergiedifferenzen $\Delta V(z'_{2+\rightarrow+}) = 1,60$ eV ergibt (gestrichelte Kurve).

Die Beschreibung der Daten erfolgt im Rahmen eines COB-Modells (siehe Abschnitt 5.2.1) für C_{60}^{q+} -Ionen ($q = 0, 1, 2$) vor einer Al(100)-Oberfläche. Dieses wurde ursprünglich von Zettergren *et al.* zur Beschreibung des Elektronentransfers zwischen zwei elektrisch leitenden sphärischen Objekten (z. B. zwei Fullerenen) entwickelt [386] und bereits vielfach zur Analyse des Ladungstransfers zwischen Fullerenen und hochgeladenen Ionen, Biomolekülen oder Fullerenen angewendet [368, 369, 386–389]. Es berücksichtigt die Polarisation von C_{60}^{q+} -Ionen vor einer Metalloberfläche (leitende Kugel mit unendlichem Radius) und durch ein aktives Elektron induzierte Polarisierungen des Moleküls und der Oberfläche im Rahmen der klassischen Elektrostatik exakt auf Basis von unendlichen Reihen von Bildladungen [386]. Die Rechnungen wurden von Dr. H. Zettergren und Prof. H. Cederquist (Stockholm) durchgeführt. Für weitere Details bezüglich des Modells wird auf die Referenzen [386, 390] verwiesen. Zur Analyse der Auswirkung der Größe

¹¹Die Messunsicherheiten sind von der Unsicherheit des Einfallswinkels aufgrund der Öffnung der den einlaufenden Strahl definierenden Schlitzblenden dominiert (siehe Abschnitt 2.2.1).

und der Polarisierung des C_{60} -Moleküls auf die Ergebnisse werden ebenfalls Rechnungen im Rahmen eines COB-Modells für punktförmige X^{q+} -Ionen vorgestellt. Konzeptionelle Unterschiede zu der in Abschnitt 5.2.1 vorgestellten Variante des COB-Modells für den Elektroneneinfang oder -verlust in ein diskretes atomares Niveau ergeben sich dadurch, dass im Fall des C_{60} -Moleküls praktisch nahezu ein Kontinuum von angeregten Zuständen vorliegt. Der Elektronentransfer erfolgt in diesem Fall, sobald das Maximum der klassischen Potentialbarriere zwischen Molekülion und Festkörper auf die Höhe des Fermi-Niveaus E_F abgesenkt ist, durch den Transfer eines Fermi-Elektrons in einen angeregten Zustand des Moleküls.

In Abbildung 17.17 (oben) ist die Höhe der klassischen Potentialbarriere für C_{60}^{2+} -Molekülionen (durchgezogene schwarze Kurve mit Punkten), C_{60}^{+} -Molekülionen (gestrichelte schwarze Kurve mit offenen Kreisen), punktförmige X^{2+} - (durchgezogene rote Kurve) und X^{+} -Ionen (gestrichelte rote Kurve) als Funktion des Abstands zur Bildebene einer Metalloberfläche gezeigt. Die Abstände des Ladungstransfers $z'_{2+ \rightarrow +}$ und $z'_{+ \rightarrow 0}$ sind durch die Schnittpunkte der Kurven mit dem Fermi-Niveau (horizontale dünne gepunktete schwarze Linie) bestimmt und für das C_{60}^{2+} -Molekül (X^{2+} -Ion) mit einer vertikalen dünnen gepunkteten schwarzen (roten) Linie gekennzeichnet. Die Abstände $z'_{2+ \rightarrow +} = 14,8$ a.u. und $z'_{+ \rightarrow 0} = 13,3$ a.u. für das C_{60} -Molekül sind deutlich größer als die entsprechenden Abstände $z'_{2+ \rightarrow +} = 12,7$ a.u. und $z'_{+ \rightarrow 0} = 9,2$ a.u. für ein punktförmiges Projektil. Diese Abweichungen sind auf die Ausdehnung und Polarisierung des Moleküls zurückzuführen. Im mittleren Teilbild sind die in diesem Bereich großer Abstände ($z \gg z_{BE}$) in guter Näherung gültigen klassischen elektrostatischen Wechselwirkungspotentiale gezeigt. Die Wechselwirkungspotentiale für C_{60} -Molekülionen und punktförmige X^{q+} -Ionen stimmen weitgehend überein und werden von der Ladung des Projektils dominiert. Im Bereich kleiner Abstände sind die Potentiale für C_{60} -Molekülionen aufgrund der Polarisierung der Moleküle etwas attraktiver. Im unteren Teilbild ist die Wechselwirkungspotentialdifferenz $\Delta V(z') = V_+(z') - V_{2+}(z')$ aufgetragen. Im Rahmen des COB-Modells ergeben sich Senkrechternnergiedifferenzen $\Delta E_{\perp}^{ein} = \Delta V(z'_{2+ \rightarrow +})$ (Gleichung (17.5)) von 1,41 eV für das C_{60} -Molekül und 1,60 eV für das punktförmige X-Ion. Das COB-Modell für das ausgedehnte C_{60} -Molekül ist in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Senkrechternnergiedifferenzen ΔE_{\perp}^{ein} (grau unterlegter Bereich), die einem Elektronentransfer in einem Abstandsbereich von 14,5–18 a.u. zur Bildebene entsprechen. Damit wurde erstmalig ein charakteristischer Ladungstransferabstand für ein positiv-geladenes Fullerenion vor einer Metalloberfläche experimentell bestimmt.

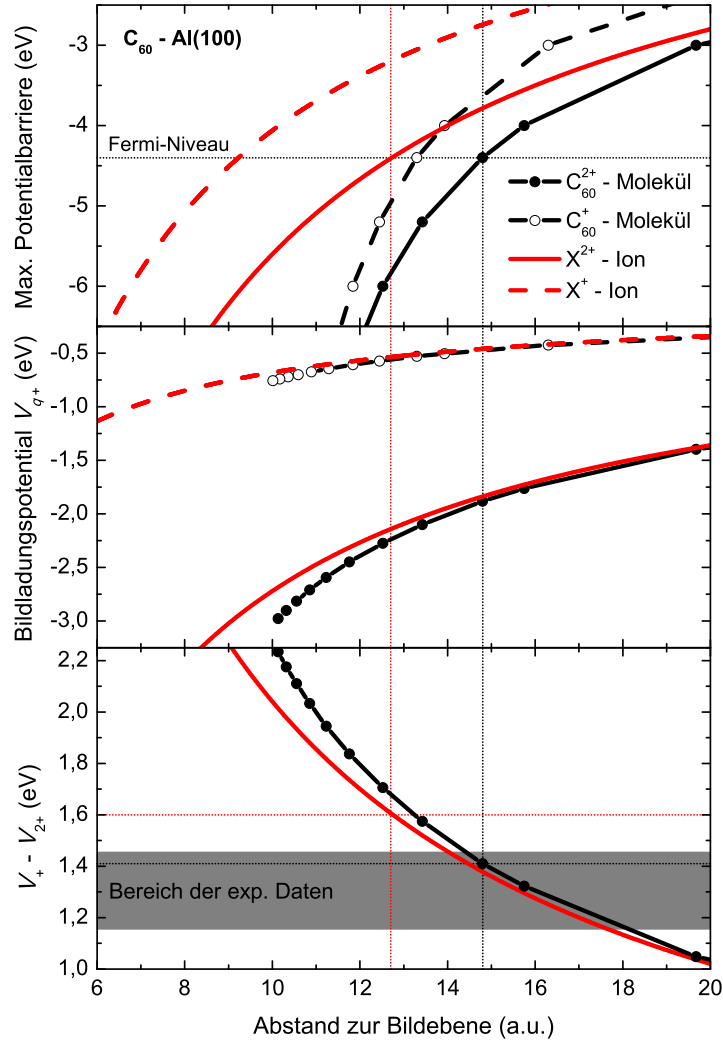


Abbildung 17.17: Oberes Teilbild: Höhe der klassischen Potentialbarriere für C₆₀²⁺-Molekülonen (durchgezogene schwarze Kurve mit Punkten), C₆₀⁺-Molekülonen (gestrichelte schwarze Kurve mit offenen Kreisen), punktförmige X²⁺- (durchgezogene rote Kurve) und X⁺-Ionen (gestrichelte rote Kurve) als Funktion des Abstands z' zur Bildebene einer Metalloberfläche. Mittleres Teilbild: Klassische elektrostatische Wechselwirkungspotentiale als Funktion des Abstands zur Bildebene. Unteres Teilbild: Wechselwirkungspotentialdifferenz $\Delta V(z') = V_+(z') - V_{2+}(z')$ als Funktion des Abstands z' zur Bildebene. Bereich experimentell bestimmter Senkrechternegiedifferenzen $\Delta E_{\perp}^{\text{ein}}$ (Abbildung 17.16, Gleichung (17.5)) grau unterlegt. Für Details siehe Text.

Kapitel 18

C₆₀ - Be(0001): Elastizität, Ladungstransfer

In diesem Kapitel werden Untersuchungen zur streifenden Streuung von C₆₀-Molekülen an Be(0001) vorgestellt. Neben Messungen von Senkrechterenergieverlusten anhand von polaren Winkelverteilungen stehen Studien zur resonanten Neutralisation von positiv geladenen Molekülionen im Mittelpunkt. Die wesentlichen Konzepte wurden bereits in den Kapiteln 16 und 17 vorgestellt.

18.1 Inelastische Streuung, Winkel- und Ladungsverteilungen

In Abbildung 18.1 sind auslaufende Senkrechterenergien E_{\perp}^{aus} für die Maxima (volle Symbole) und Positionen des Abfalls auf die halbe Intensität an den Flanken von Winkelverteilungen (Halbwertspositionen, offene Symbole) als Funktion der einlaufenden Senkrechterenergie E_{\perp}^{ein} für die streifende Streuung von C₆₀⁺-Molekülionen an Al(100) und Be(0001) dargestellt. Die Messdaten für Be(0001) (blaue Dreiecke) stimmen quantitativ mit den Daten für Al(100) aus Abbildung 17.2 (schwarze Kreise) überein. Da die Ergebnisse ebenso wie im Fall der Al(100)-Oberfläche unabhängig vom Einfallswinkel sind (nicht gezeigt), können Energieüberträge auf die Oberfläche, wie im Bereich der streifenden Streuung erwartet, in Übereinstimmung mit Trajektorienimulationen (siehe Abschnitt 17.1) vernachlässigt werden. Im Rahmen der im Abschnitt 17.1 vorgestellten Simulationen von Winkelverteilungen auf Basis des Tersoff-Potentials für das C₆₀-Molekül wurde gezeigt, dass die auftretenden Senkrechterenergieverluste unabhängig von der Wahl des Wechselwirkungspotentials zwischen Molekül und Oberfläche sind (siehe auch Kapitel 19). Dies wird durch die vorliegenden Daten bestätigt. Exemplarisch sind die Ergebnisse zweier Simulationen aus Abbildung 17.2 auf Basis des OCB-Potentials für die Molekül-Oberflächen-Wechselwirkung

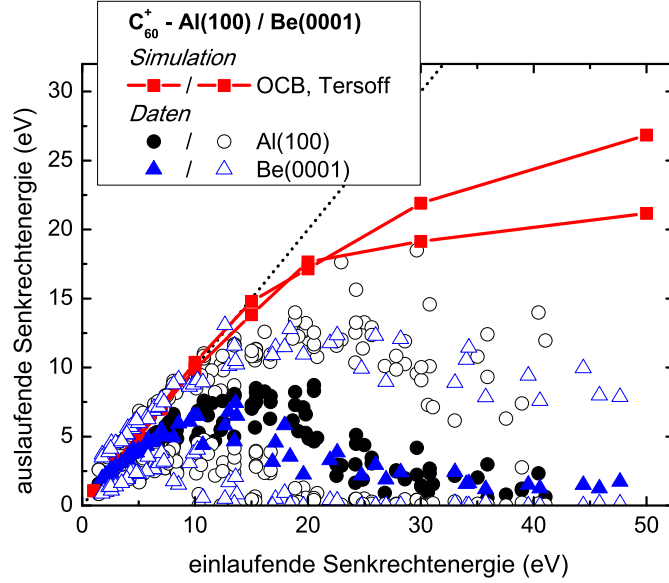


Abbildung 18.1: Auslaufende Senkrechterenergien E_{\perp}^{aus} für die Maxima (volle Symbole) und Positionen des Abfalls auf die halbe Intensität an den Flanken von Winkelverteilungen (Halbwertspositionen, offene Symbole) als Funktion der einlaufenden Senkrechterenergie E_{\perp}^{ein} für streifende Streuung von C₆₀⁺-Molekülonen an Al(100) (schwarze Kreise) und Be(0001) (blaue Dreiecke). Rote Quadrate mit Kurven: Simulationen auf Basis des Tersoff- und OCB-Potentials für C₆₀-Al(100) aus Abbildung 17.2. Gepunktete Kurve zeigt spekulative Reflexion.

und des Tersoff-Potentials für die innermolekulare Wechselwirkung gezeigt (rote Quadrate mit Kurven). Die am Ende des Abschnitts 17.1 diskutierten deutlich erhöhten Senkrechterenergieverluste für Metall- im Vergleich zu Isolatoroberflächen (siehe Abschnitt 19.1) sind damit für eine zweite Metalloberfläche belegt.

Aufgrund der Ähnlichkeit der Ergebnisse mit den Daten für Al(100) und auf Basis der Simulationen in Abschnitt 17.1 sind keine Abweichungen des Wechselwirkungsszenarios zu erwarten. Deshalb wurde auf die Aufnahme von Fragmentspektren verzichtet. Ein weiteres Indiz für die Vergleichbarkeit der Energieüberträge auf interne Freiheitsgrade für die Streuung von C₆₀⁺-Molekülonen an Al(100) und Be(0001) liefern die in Abbildung 18.2 gezeigten Ladungsanteile für große Fragmente C_{x>50}^{0/+}. Die Ladungsanteile für die Streuung von C₆₀⁺ an Al(100) (volle schwarze Kreise, Daten aus Abbildung 17.11) und Be(0001) (offene schwarze Quadrate) stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit überein. Sie sind mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die verzögerte Elektronenemission angeregter neutralisierter Cluster im Anschluss an den Streuprozess zurückzuführen (siehe Abschnitt 17.2). Der identische Verlauf der Ladungsverteilung als Funktion der Senkrechterenergie für die Oberflächen ist ein weiterer Beleg für die vergleichbaren internen

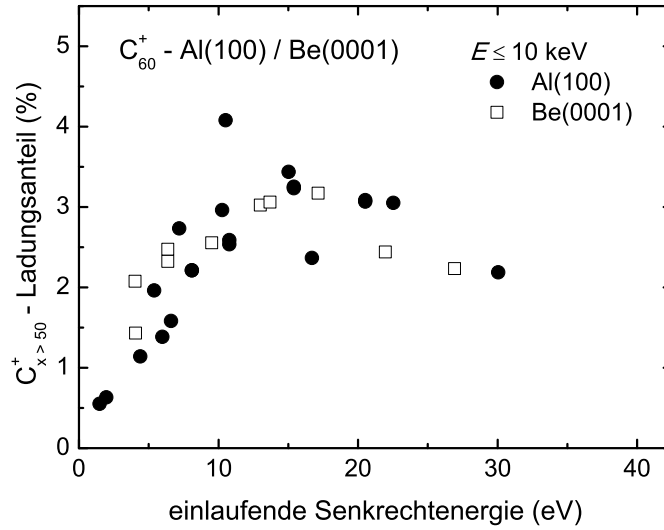


Abbildung 18.2: Gemessene Anteile positiver Ionen für große Fragmente $C_{x>50}^{0/+}$ als Funktion der einlaufenden Senkrechtenergie für die Streuung von C_{60}^+ -Moleküliionen mit $E \leq 10$ keV an Al(100) (volle schwarze Kreise) und Be(0001) (offene schwarze Quadrate). Daten auf $E \leq 10$ keV beschränkt, um vernachlässigbare Detektionseffizienz für C_2^0 -Fragmente sicherzustellen (siehe Abschnitt 19.3 und Fußnote Nr. 8 auf Seite 237).

Anregungen bei der streifenden Streuung von C_{60}^+ an Al(100) und Be(0001).

18.2 Ladungstransfer

Die folgenden Studien wurden durch Untersuchungen zur Unterdrückung des resonanten Ladungstrfers für Alkali-Ionen vor Metalloberflächen mit projizierter Bandlücke (z. B. Cu(111), siehe Abschnitt 5.2.3) motiviert. Die Wahl der Be(0001)-Oberfläche liegt darin begründet, dass diese eine deutlich ausgeprägtere projizierte Bandlücke (siehe Abschnitt 3.2.2) als die bisher in Studien mit Atomen verwendeten Oberflächen (insbesondere Cu(111) und Ag(111)) aufweist, wodurch eine noch stärkere Unterdrückung des resonanten Ladungstrfers erwartet wird. Aufgrund der unterschiedlichen Form der Potentialbarriere zwischen Projektil und Festkörper für atomare Ionen und Moleküliionen stellt sich die Frage, ob eine ausgeprägte Unterdrückung des resonanten Ladungstrfers auch für ein ausgedehntes Objekt (C_{60} -Moleküliion) vor einer Metalloberfläche mit projizierter Bandlücke auftritt. Für weitere Details zum Einfluss einer projizierten Bandlücke auf den Ladungstransfer wird auf Abschnitt 5.2.3 verwiesen. Die bei den Messungen angewendeten Konzepte wurden in Abschnitt 17.3 eingeführt. Die in diesem Abschnitt angegebenen Abstände z' sind auf die Bildebene z_{BE} der Oberfläche bezogen (siehe Abschnitt 4.4).

18.2.1 Theoretisches Modell

Die wesentliche Ursache der Unterdrückung des resonanten Ladungstransfers liegt nicht nur im durch die projizierte Bandlücke reduzierten Phasenraum, sondern insbesondere in der Form der Potentialbarriere zwischen Projektil und Festkörper begründet. Für atomare Ionen bevorzugt diese den Ladungstransfer von Elektronen mit hohem Impuls senkrecht zur Oberfläche, während der Überlapp der atomaren Wellenfunktion mit Festkörperzuständen mit hohem Parallelimpuls stark reduziert ist. Im Fall einer projizierten Bandlücke ist der Ladungstransfer auf letztere Zustände (außerhalb des Bereichs der projizierten Bandlücke) beschränkt und deshalb ineffizient. In Abbildung 18.3 sind klassische potentielle Energien für ein Elektron (Farbskala) als Funktion der Position y parallel und z' senkrecht zur Oberfläche für verschiedene C₆₀^{q+}-Projekteile bei $y = 0$ und charakteristischen Abständen z' gezeigt. In Anlehnung an Rechnungen auf Basis einer „Wellenpaket-Propagations-Methode“ [4, 42, 47, 50, 301, 302], wird die Kopplung der Wellenfunktion des Projektils an Festkörperzustände in einem einfachen qualitativen Modell beschrieben. Die Rechnungen zeigen, dass sich der Elektronentransfer zwischen einem atomaren Projektil und einer Oberfläche mit projizierter Bandlücke weitgehend entlang einer wohldefinierten um einen Winkel θ zur Oberflächennormalen geneigten Geraden vollzieht (siehe z. B. Abbildung 6a in [4]). Der Elektronentransfer erfolgt in Richtung des Impulsvektors \vec{k} der Metallzustände $|\vec{k}\rangle$ außerhalb des Bereichs der projizierten Bandlücke mit maximaler Senkrechtkomponente k_{\perp} . Daher gilt $\cos \theta \approx \frac{k_{\perp}}{k}$. Für die Parameter des Modellpotentials von Chulkov *et al.* für Be(0001) [183], einen Verlauf des Bodens der projizierten Bandlücke entsprechend einer effektive Masse 1,12–1,16 a.u. ≈ 1 a.u. [185] und eine effektive Masse $m^* = 1$ des aktiven Fermi-Elektrons im Zustand $|k\rangle$ ergibt sich $\theta \approx 37^\circ$. Für ein Jellium-Metall ohne projizierte Bandlücke entsprechen die Wellenpaket-Propagations-Rechnungen der Erwartung eines Elektronentransfers entlang der Oberflächennormalen (siehe z. B. Abbildung 6b in [4]). Die „schrägen“ und „senkrechten“ Elektronentransferwege sind in Abbildung 18.3 grün bzw. rot eingezeichnet, je nachdem, ob der Elektronentransfer klassisch erlaubt (grün) oder verboten (rot) ist. Durch die Verwendung von „schrägen“ Elektronentransferwegen kann die projizierte Bandlücke in einem erweiterten COB-Modell berücksichtigt werden.¹

Im linken oberen Teilbild ist die Potentialbarriere für ein X²⁺-Ion (atomares Ion, „punktförmiges C₆₀²⁺“) bei $z' = 10,77$ a.u. gezeigt. Der Abstand des Ions zur Oberfläche entspricht dem kritischen Abstand für den klassischen Einfang eines Fermi-Elektrons im COB-Modell entlang der Oberflä-

¹Dieses Modell stellt zwar eine grobe Näherung dar, doch auch bei einer sehr strengen Interpretation sollte die Potentialbarriere entlang der Elektronentransferwege zumindest als qualitatives Maß für den Überlapp der atomaren Wellenfunktion mit den entsprechenden Festkörperzuständen und die Effizienz des Ladungstransfers geeignet sein.

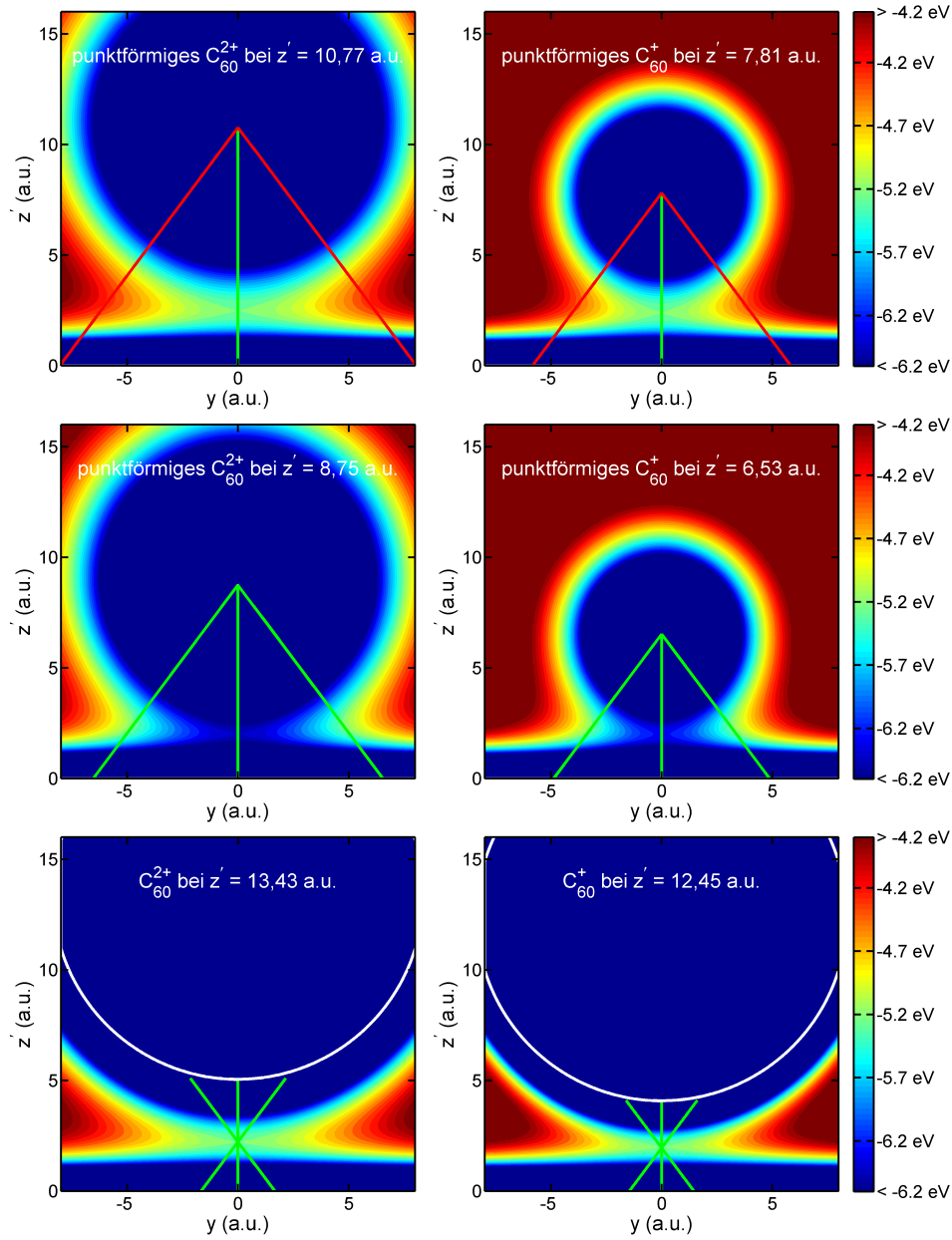


Abbildung 18.3: Klassische potentielle Energie eines Elektrons (Farbskala) als Funktion der Position y parallel zur Oberfläche und des Abstands z' zur Bildebene einer Metalloberfläche für als punktförmig (obere vier Teilbilder) und leitende Kugel (weiße Kurven, Modellradius: 8,37 a.u. [390], untere zwei Teilbilder) modellierte C_{60}^{+} - und C_{60}^{2+} -Molekülonen an verschiedenen jeweils angegebenen charakteristischen Abständen vor der Oberfläche. Grüne (rote) Linien: klassisch erlaubte (verbotene) geradlinige Wege für Elektronentransfer entlang und unter Winkel von 37° zur Normalen der Be(0001)-Oberfläche ($W = (5,2 \pm 0,2)$ eV, siehe Tabelle 3.2). Für Details siehe Text.

chennormalen (grüne Linie, Austrittsarbeit $W = (5,2 \pm 0,2)$ eV, siehe Tabelle 3.2). Aufgrund der projizierten Bandlücke ist dieser allerdings verboten und das schmale Minimum der Potentialbarriere lässt keine Kopplung an Zustände außerhalb der Bandlücke zu (rote Linien). Der Elektronentransfer im Rahmen des COB-Modells ist erst für einen deutlich geringeren Abstand des Ions zur Oberfläche von $z' = 8,75$ a.u. möglich (linkes mittleres Teilbild), wodurch sich ein erhöhter Senkrechterenergiegewinn aufgrund der Änderung der potentiellen Energie des Projektils beim Elektroneneinfang ergibt. Dieser wäre im Experiment anhand von Verschiebungen von Winkelverteilungen für verschiedene einlaufende Ladungszustände nachweisbar (siehe Tabelle 18.1). Für die Neutralisation eines einfach-geladenen Projektils atomarer Dimension ergibt sich ein vergleichbares Szenario (rechtes oberes und mittleres Teilbild).

Die Potentialbarriere für ein ausgedehntes Objekt (C₆₀-Molekülion) vor der Oberfläche (untere Teilbilder) verläuft deutlich flacher als für atomare Projektil. Des Weiteren decken die Wellenfunktionen der Endzustände des transferierten Elektrons einen größeren Raumbereich (Moleküloberfläche, weiße Kurven, Modellradius² 8,37 a.u. [390]) ab, sodass die kritischen Abstände im COB-Modell für die Jellium- und die Be(0001)-Oberfläche zusammenfallen. Im Gegensatz zu einem atomaren Projektil öffnet sich deshalb für C₆₀-Molekülionen am kritischen Abstand des Elektronentransfers entlang der Oberflächennormalen gleichzeitig ein großer Phasenraum, der auch Zustände mit hohem Parallelimpuls beinhaltet und einen effizienten Elektronentransfer bewirkt. Der Elektronentransfer für ein C₆₀-Molekülion sollte daher für eine Metalloberfläche mit projizierter Bandlücke nicht in vergleichbarem Maße unterdrückt sein wie dies für atomare Projektil der Fall ist. Eine leichte Reduzierung der Ladungstransferraten wird jedoch dennoch aufgrund der Verringerung des Phasenraums durch die projizierte Bandlücke erwartet.

Die Vorhersagen des COB-Modells sind in Tabelle 18.1 zusammengestellt. Neben den kritischen Abständen und zugehörigen Wechselwirkungspotentialen bzw. Senkrechterenergieverschiebungen/-gewinnen (siehe Abschnitt 17.3) im Rahmen des COB-Modells für den senkrechten und schrägen Elektronentransfer, sind Werte für effektiv erhöhte Austrittsarbeiten der Oberfläche gezeigt. Diese würden sich ergeben, falls der Elektroneneinfang aus Zuständen mit hohem Parallelimpuls außerhalb des Bereichs der projizierten Bandlücke vollständig unterdrückt wäre. Die Austrittsarbeit $W = 8,0$ eV dient der Modellierung des Elektroneneinfangs aus dem Boden des Oberflächenzustandskontinuums, während $W = 10,0$ eV dem Boden der projizierten Bandlücke entspricht (siehe Tabellen 3.2 und 3.4). Für weitere Details bezüglich der

²In Analogie zur Bildebene der Metalloberfläche (siehe Abschnitt 4.4) liegt auch die hier relevante Referenzfläche des Moleküls für die elektrostatische Wechselwirkung außerhalb der durch die Atompositionen gegebenen geometrischen Grenzfläche (Radius: 6,7 a.u.).

W (eV)	Weg	$z'_{2+\rightarrow+}$ (a.u.)	V_{2+} (eV)	V_{1+} (eV)	ΔV (eV)
<i>C_{60} modelliert als leitende Kugel</i>					
5,2	senkrecht	13,43	-2,10	-0,52	1,58
5,2	schräg	13,43	-2,10	-0,52	1,58
8,0	senkrecht	11,23	-2,59	-0,65	1,94
10,0	senkrecht	10,55	-2,81	-0,70	2,11
<i>punktförmiges Projektil</i>					
5,2	senkrecht	10,77	-2,53	-0,63	1,90
5,2	schräg	8,75	-3,11	-0,78	2,33
8,0	senkrecht	7,00	-3,89	-0,97	2,92
10,0	senkrecht	5,60	-4,86	-1,22	3,64

Tabelle 18.1: Parameter des Ladungstransfers für C_{60} -Be(0001) im COB-Modell auf Basis der Modellierung des C_{60} -Moleküls als elektrisch leitende Kugel und als punktförmiges Teilchen. W : Austrittsarbeit, Weg: Bestimmung des Maximums der Potentialbarriere entlang von Geraden senkrecht oder schräg zur Oberfläche (unter einem Winkel von 37° zur Oberflächennormalen), $z'_{2+\rightarrow+}$: kritischer Abstand des Ladungstransfers zur Bildebene im COB-Modell, V_{2+} (V_{1+}): Wechselwirkungspotential des zweifach- (einfach-) geladenen Projektils mit der Oberfläche am Abstand $z'_{2+\rightarrow+}$, ΔV : theoretische Vorhersage für Differenz $\Delta E_{\perp}^{\text{ein}}$ der Senkrechterenergiegewinne von C_{60}^{2+} und C_{60}^{+} auf der einlaufenden Trajektorie (Gleichung (17.5)). Für Details siehe Text und Abschnitt 17.3.

zusammengestellten Parameter wird auf Abschnitt 17.3 verwiesen.

18.2.2 Experimentelle Daten, Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 18.4 sind typische polare Winkelverteilungen für die Streuung von C_{60}^{+} - (volle Kreise) und C_{60}^{2+} -Molekülonen (offene Kreise) mit $E = 10$ keV unter $\Phi_{\text{ein}} = 0,76^\circ$ an Be(0001) gezeigt. Ebenso wie für die Al(100)-Oberfläche (Abbildung 17.14) ist das Maximum der Streuverteilung für einlaufende C_{60}^{2+} -Molekülonen aufgrund der Bildladungsattraktion bis zur finalen Neutralisation zu größeren polaren Ausfallswinkeln verschoben als die Winkelverteilung für einlaufende C_{60}^{+} -Molekülonen.

Auslaufende Senkrechterenergien E_{\perp}^{aus} als Funktion der einlaufenden Senkrechterenergie E_{\perp}^{ein} für die Streuung von C_{60}^{2+} (rote offene Kreise) und C_{60}^{+} (schwarze volle Kreise) mit $E = 10$ keV an Be(0001) sind in Abbildung 18.5 dargestellt. Eine kubische Anpassung zur Interpolation der Daten für die Streuung von C_{60}^{+} ist als schwarze durchgezogene Kurve gezeigt. Die Unsicherheit dieser Anpassung inklusive der systematischen Unsicherheiten für eine Bestimmung der Differenz $\Delta E_{\perp}^{\text{ein}}$ der Senkrechterenergiegewinne von C_{60}^{2+} und C_{60}^{+} aus der relativen Verschiebung der einlaufenden Senkrechterenergien E_{\perp}^{ein} für C_{60}^{2+} und C_{60}^{+} , die in gleichen auslaufenden Senkrechterenergien resultieren (Gleichung (17.5)), ist durch die dünnen gepunkteten Kurven

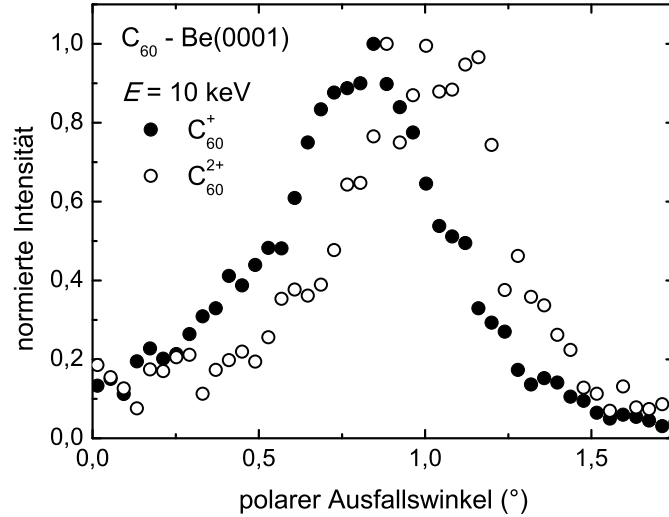


Abbildung 18.4: Intensität neutralisierter Projektile als Funktion des polaren Ausfallswinkels für Streuung von C₆₀⁺- (volle Kreise) und C₆₀²⁺-Molekülonen (offene Kreise) mit $E = 10$ keV unter $\Phi_{\text{ein}} = 0,76^\circ$ an Be(0001).

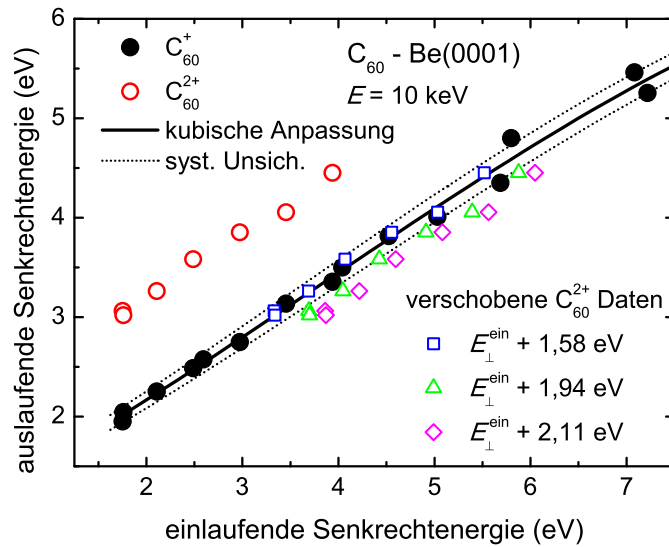


Abbildung 18.5: Aus den Maxima gemessener polarer Winkelverteilungen abgeleitete auslaufende Senkrechterenergien E_{\perp}^{aus} als Funktion der einlaufenden Senkrechterenergie E_{\perp}^{ein} für Streuung von C₆₀⁺- (schwarze volle Kreise) und C₆₀²⁺-Molekülonen (rote offene Kreise) an Al(100). Durchgezogene Kurve: Kubische Anpassung zur Interpolation der Daten für Streuung von C₆₀⁺. Gestrichelte Kurven: Unsicherheit der Anpassung inklusive der systematischen Unsicherheit aufgrund der der Öffnung der Blenden bei der Bestimmung von $\Delta E_{\perp}^{\text{ein}}$. Blaue offene Quadrate (grüne offene Dreiecke) [magentafarbene offene Karos]: einlaufende Senkrechterenergie E_{\perp}^{ein} von C₆₀²⁺ um $\Delta E_{\perp}^{\text{ein}} = 1,58$ eV ($\Delta E_{\perp}^{\text{ein}} = 1,94$ eV) [$\Delta E_{\perp}^{\text{ein}} = 2,11$ eV] verschoben.

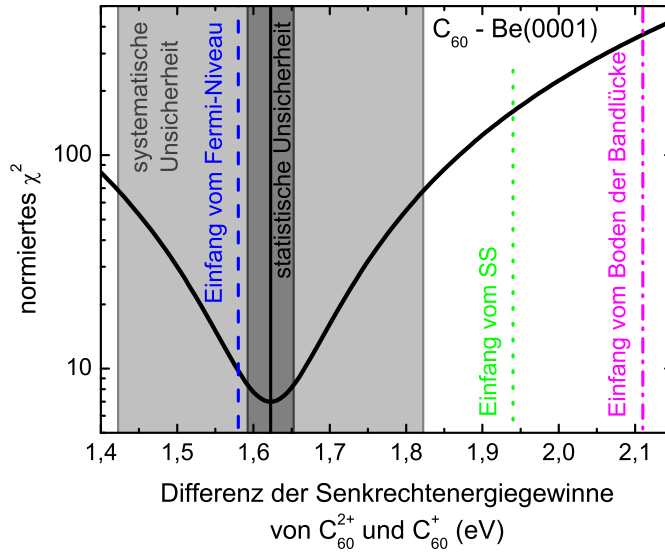


Abbildung 18.6: Auf die Anzahl der Messpunkte (sieben) normierte Summe $\chi^2(\Delta E_{\perp}^{\text{ein}})$ der quadratischen Abweichungen der um $\Delta E_{\perp}^{\text{ein}}$ verschobenen Daten für die Streuung von C_{60}^{2+} zu den Daten für die Streuung von C_{60}^{+} (angepasste Kurve) als Funktion von $\Delta E_{\perp}^{\text{ein}}$ (schwarze Kurve). Dunkelgrau (hellgrau) unterlegt: statistische (systematische) Messunsicherheit. Blaue gestrichelte (grüne gepunktete) [magentafarbene punkt-gestrichelte] Linie: Vorhersage des COB-Modells für das C_{60} -Molekül (siehe Tabelle 18.1) für den Elektroneneinfang vom Fermi-Niveau (Boden des Oberflächenzustandskontinuums) [Boden der projizierten Bandlücke].

dargestellt.³ Für eine Verschiebung der einlaufenden Senkrechterenergie der Daten für die Streuung von C_{60}^{2+} um $\Delta E_{\perp}^{\text{ein}} = 1,58$ eV (blaue offene Quadrate), entsprechend der Vorhersage des COB-Modells für den Transfer eines Fermi-Elektrons zum als leitende Kugel modellierten C_{60}^{2+} (siehe Tabelle 18.1), ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Daten für C_{60}^{+} . Senkrechterenergieverschiebungen $\Delta E_{\perp}^{\text{ein}} = 1,94$ eV (offene grüne Dreiecke) und $\Delta E_{\perp}^{\text{ein}} = 2,11$ eV (offene magentafarbene Karos), die für den Transfer eines Elektrons vom Boden des Oberflächenzustandskontinuums bzw. des Bodens der projizierten Bandlücke erwartet werden (siehe Tabelle 18.1), sind außerhalb des Bereichs der Messunsicherheit und daher nicht im Einklang mit den experimentellen Daten.

Zur quantitativen Analyse der Daten ist in Abbildung 18.6 die auf die Anzahl der Messpunkte (sieben) normierte Summe $\chi^2(\Delta E_{\perp}^{\text{ein}})$ der quadratischen Abweichungen der um $\Delta E_{\perp}^{\text{ein}}$ verschobenen Daten für die Streuung von C_{60}^{2+} zu den Daten für die Streuung von C_{60}^{+} (angepasste Kurve) als Funktion von $\Delta E_{\perp}^{\text{ein}}$ (schwarze Kurve) gezeigt. Es ergibt sich ein wohldefiniertes Minimum von χ^2 . Unter Berücksichtigung des statistischen (dunkel-

³Die systematischen Unsicherheiten resultieren im Wesentlichen aus der Öffnung der den einlaufenden Strahl definierenden Schlitzblenden (siehe Abschnitt 2.2.1).

grau unterlegt) und des systematischen Messunsicherheitsbereichs (hellgrau unterlegt) folgt $\Delta E_{\perp}^{\text{ein}} = (1,62 \pm 0,20)$ eV. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Vorhersage des COB-Modells (siehe Tabelle 18.1) für den Einfang eines Fermi-Elektrons (blaue gestrichelte Linie), während die Vorhersagen für den Elektroneneinfang vom Boden des Oberflächenzustandskontinuums (grüne gepunktete Linie) und die für den Boden der projizierten Bandlücke (magentafarbene punkt-gestrichelte Linie) nicht im Einklang mit den experimentellen Daten sind. Eine messbare Unterdrückung des resonanten Ladungstransfers durch die projizierte Bandlücke tritt somit entsprechend der Erwartung (siehe Abbildung 18.3 und Tabelle 18.1) nicht auf.

Kapitel 19

C₆₀ - LiF(100): Elastizität, interne Anregung, Ladungstransfer

Die Untersuchungen zur streifenden Streuung von C₆₀⁺-Molekülionen an einer LiF(100)-Oberfläche umfassen Studien zu Senkrechterenergieverlusten und internen Anregungen. Des Weiteren wird die Neutralisationswahrscheinlichkeit während des Streuprozesses anhand von Ladungsverteilungen analysiert. Aufgrund der selbst für Isolatoren stark ausgeprägten Bandlücke (siehe Abschnitt 3.2.4) und des Punktladungsgitters unterscheidet sich das Wechselwirkungsszenario deutlich von dem für Metalloberflächen (Kapitel 17 und 18). Ein Großteil der verwendeten Konzepte wurde in den vorhergehenden Kapiteln dieses Teils der Arbeit eingeführt.

19.1 Inelastische Streuung, Analyse von Winkelverteilungen

Zum Studium der Senkrechterenergieverluste bei der streifenden Streuung an LiF(100) sind in Abbildung 19.1 aus den Maxima (volle Symbole) von polaren Winkelverteilungen sowie den Positionen des Abfalls der Intensität auf die Hälfte des Maximalwerts an den Flanken der Winkelverteilungen (offene Symbole) abgeleitete auslaufende Senkrechterenergien E_{\perp}^{aus} als Funktion der einlaufenden Senkrechterenergie E_{\perp}^{ein} für die streifende Streuung von C₆₀⁺-Molekülionen an verschiedenen Oberflächen gezeigt. Diese umfassen Al(100) (schwarze Kreise, Daten aus Abbildung 17.2), Be(0001) (schwarze Dreiecke, Daten aus Abbildung 18.1), LiF(100) (rote Quadrate) und KCl(100) (blaue Kreise, Daten von Matsushita *et al.* [353]). Da die auslaufenden Senkrechterenergien für die Oberflächen jeweils nur von der einlaufenden Senkrechtere-

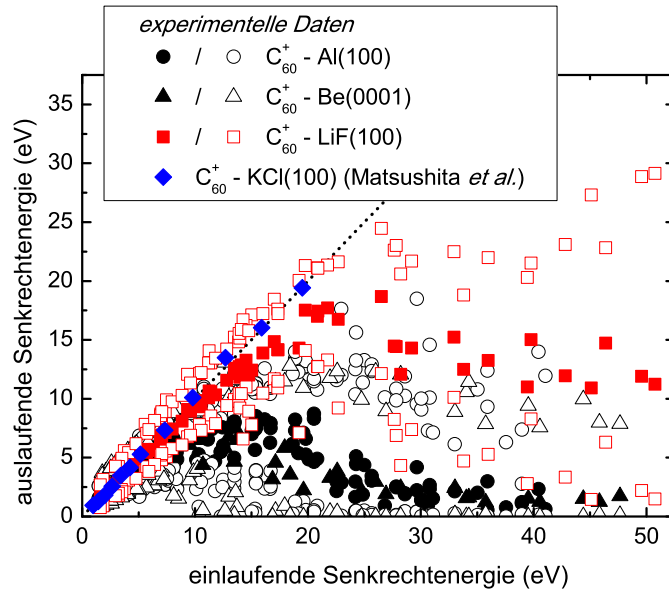


Abbildung 19.1: Auslaufende Senkrechtenergien E_{\perp}^{aus} für die Maxima (volle Symbole) und Positionen des Abfalls auf die halbe Intensität an den Flanken von Winkelverteilungen (Halbwertspositionen, offene Symbole) als Funktion der einlaufenden Senkrechtenergie E_{\perp}^{ein} für streifende Streuung von C₆₀⁺-Molekülonen an Al(100) (schwarze Kreise, Daten aus Abbildung 17.2), Be(0001) (schwarze Dreiecke, Daten aus Abbildung 18.1), LiF(100) (rote Quadrate) und KCl(100) (blaue Karos, Daten von Matsushita *et al.* [353]). Gepunktete Kurve zeigt spekulare Reflexion.

energie abhängen und für verschiedene polare¹ und azimutale Einfallswinkel (inklusive niedrig-indizierter Richtungen) zusammenfallen, werden letztere der Übersichtlichkeit halber nicht aufgeschlüsselt. Während im Fall der Metalloberflächen schon für einlaufende Senkrechtenergien $E_{\perp}^{\text{ein}} \leq 10$ eV Senkrechtenergieverluste ΔE_{\perp} von bis zu einigen eV auftreten, werden die Cluster an den Isolatoroberflächen selbst für deutlich höhere Senkrechtenergien von bis zu $E_{\perp}^{\text{ein}} \approx 20$ eV nahezu elastisch reflektiert.

Ein Vergleich der Daten für die Streuung von C₆₀⁺ an LiF(100) (rote Quadrate) und KCl(100) (blaue Karos, Daten von Matsushita *et al.* [353]) aus Abbildung 19.1 mit Trajektoriensimulationen erfolgt in Abbildung 19.2. Da die C₆₀⁺-Molekülonen an den Isolatoroberflächen nicht neutralisiert werden (siehe Abschnitt 19.3) wurden die Rechnungen für geladene Cluster durchgeführt. Es sei allerdings bemerkt, dass Simulationen für neutrale Cluster zum gleichen Ergebnis führen (nicht gezeigt).² Neben Trajektoriensimula-

¹Die Messungen wurden für polare Einfallswinkel im Bereich $\Phi_{\text{ein}} = 1,0\text{--}3,0^\circ$ durchgeführt.

²Damit kann ein Einfluss der Anregung optischer Phononen [3, 353, 391], die für geladene Projektile prominent auftritt und in den Simulationen berücksichtigt ist (hier nicht diskutiert), ausgeschlossen werden.

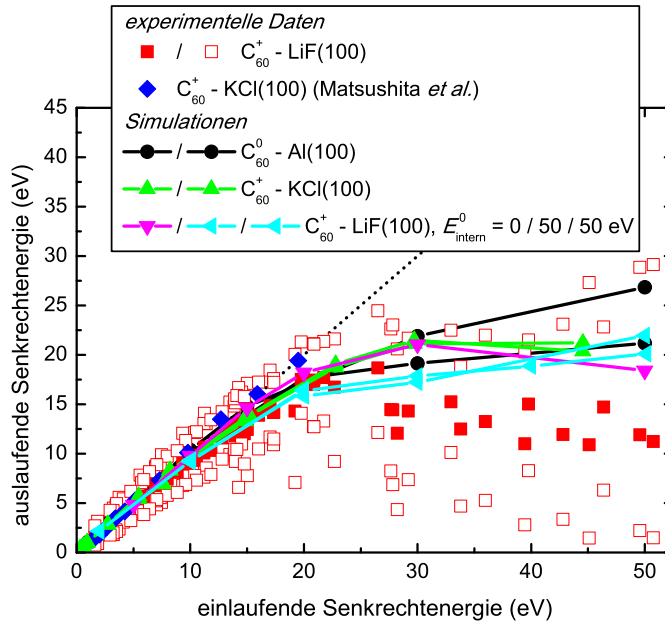


Abbildung 19.2: Vergleich der Daten aus Abbildung 19.1 für LiF(100) (rote Quadrate) und KCl(100) (blaue Karos) mit Simulationen (Kurven mit Symbolen) für verschiedene Ladungszustände, interne Anregungen E_{intern}^0 des C_{60} -Moleküls und Oberflächen. Gepunktete Kurve zeigt spekulare Reflexion. Für Details siehe Text.

tionen für die Streuung von neutralen Clustern an Al(100) (volle schwarze Kreise mit Kurven, siehe Abschnitt 17.1) werden Simulationen für die Streuung von geladenen C_{60}^+ -Molekülen an KCl(100) (volle grüne aufwärtsgerichtete Dreiecke mit Kurven) und LiF(100) (volle magentafarbene abwärtsgerichtete Dreiecke mit Kurve [keine interne Anregung des einlaufenden Clusters], volle linksgerichtete cyanfarbene Dreiecke [interne Anregung des einlaufenden Clusters von $E_{\text{intern}}^0 = 50$ eV verteilt auf die internen phononischen Freiheitsgrade]) gezeigt. Ebenso wie für die Variationen der Wechselwirkung mit der Al(100)-Oberfläche in einem großen Parameterbereich in Abschnitt 17.1 fallen alle Rechnungen zusammen und hängen nicht von der Ladung des Clusters³, Details des Wechselwirkungspotentials des Clusters mit der Oberfläche oder der ursprünglichen internen Anregung der einlaufenden Cluster ab.

Die Modellierung des geladenen Moleküls in den Simulationen erfolgte im Rahmen eines einfachen Modells durch eine gleichmäßige Verteilung der Ladung auf die 60 C-Atome des Moleküls und Berücksichtigung der entspre-

³Dies entspricht der Erwartung, da die Änderung der elektrostatischen Energie des einfach positiv geladenen Clusters bei einer Reduktion seiner Größe (Radius $r = 6,7$ a.u.) auf die Hälfte nur etwa $(\frac{0,5^2}{r} - \frac{0,5^2}{2r})27,21 \text{ eV} \approx 0,5 \text{ eV}$ beträgt und damit von vernachlässigbarer Größenordnung ist. Vergleichbare Deformationen treten erst für Senkrechteenergien von weit über 50 eV auf (siehe Abbildung 17.3).

chenden elektrostatischen Kräfte innerhalb des Clusters und mit den Ionen der Oberfläche. Die Senkrechtennergieverluste im Rahmen der für Isolator- und Metalloberflächen implementierten Modelle sind in weiten Parameterbereichen unabhängig von der Wahl des Wechselwirkungspotentials mit der Oberfläche und der Ladung des Clusters sowie der Oberflächenatome/-ionen (siehe auch Abschnitt 17.1). Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass Simulationen der Senkrechtennergieverluste im Rahmen einer aufwendigeren Modellierung, die die für die LiF(100)-Oberfläche gegenüber einer Metalloberfläche reduzierte, jedoch in der Nähe des Umkehrpunktes der Trajektorien nicht genau bekannte Bildladungswechselwirkung (siehe Abschnitt 4.4) berücksichtigt und die Polarisierung des Clusters korrekt beschreibt, zu vergleichbaren Ergebnissen führen würden. Die Senkrechtennergieverluste im Fall der Isolatoroberflächen sind in quantitativer Übereinstimmung mit den Trajektorienimulationen. Nur im Bereich starker Deformationen der Moleküle an der Oberfläche für Senkrechtennergien $E_{\perp}^{\text{ein}} \geq 30$ eV ergeben sich leichte Abweichungen. Die elastischen Eigenschaften des C₆₀-Moleküls vor Isolatoroberflächen sind daher in guter Übereinstimmung mit der Vorhersage des Tersoff-Potentials. Da dieses aus einer Optimierung von geometrischen und Schwingungs-Eigenschaften einer Vielzahl von Molekülen in Gleichgewichtskonfigurationen bestimmt wurde [356, 357], entspricht die gute Beschreibung im Bereich schwacher Deformationen der Erwartung. In Übereinstimmung mit den Messungen sollten Schwächen bei der Beschreibung der elastischen Eigenschaften des Moleküls erst im Bereich hoher Deformationen auftreten. Wie in Abschnitt 17.1 diskutiert, sind die Senkrechtennergieverluste für die Streuung von C₆₀-Molekülen an Metalloberflächen damit höchstwahrscheinlich nicht auf Schwächen des Tersoff-Potentials an sich, sondern auf eine durch die Metalloberflächen induzierte Störung der elektronischen und damit indirekt auch der phononischen Struktur des Moleküls zurückzuführen.

19.2 Interne Anregung und verzögerte Fragmentation

19.2.1 Experimentelle Daten

Im Fall der streifenden Streuung von C₆₀⁺-Molekülionen an Al(100) konnte anhand von Fragmentspektren nachgewiesen werden, dass der Senkrechtennergieverlust der internen Anregung der Moleküle entspricht (siehe Abschnitt 17.2). Im Fall der Streuung von C₆₀⁺ an LiF(100) ergibt sich ein deutlich komplexeres Wechselwirkungsszenario. In Abbildung 19.3 sind auf die Gesamtzahl der detektierten großen C_x⁺-Fragmente, $60 \geq x \geq 50$, normierte C₆₀⁺- (oben), C₅₈⁺- (Mitte) und C₅₆⁺-Fragmentanteile (unten) als Funktion der einlaufenden Senkrechtennergie E_{\perp}^{ein} für verschiedene Einfallswinkel im Bereich $\Phi_{\text{ein}} = 1,0\text{--}3,0^\circ$ gezeigt. Im Gegensatz zu dem für die Al(100)-

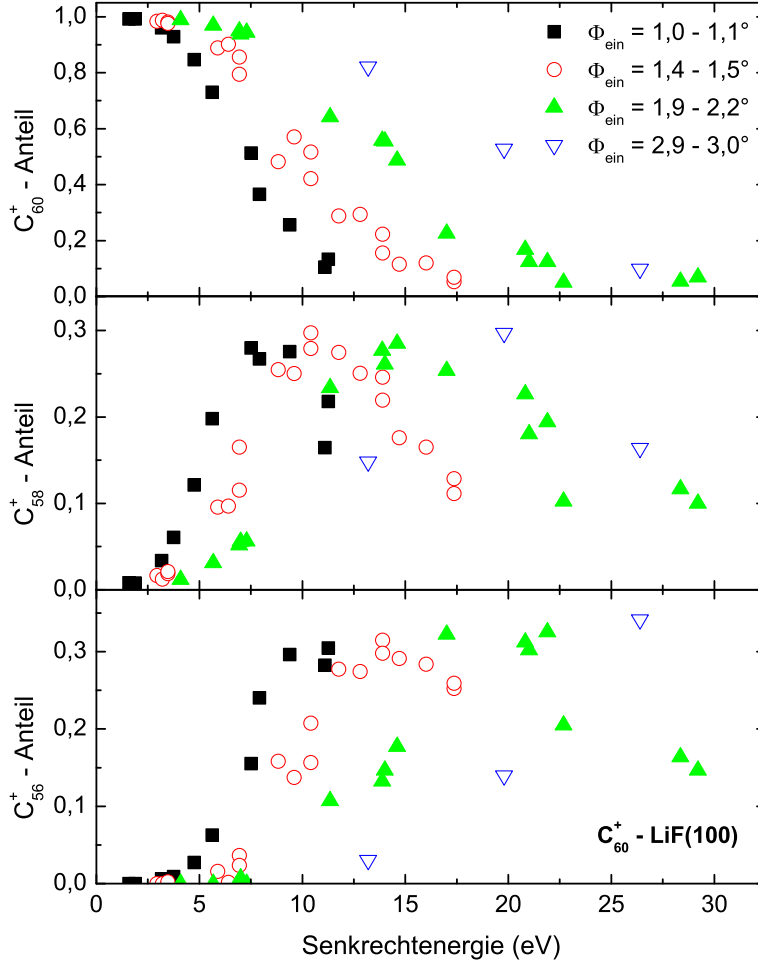


Abbildung 19.3: Auf die Gesamtzahl der detektierten großen C_x^+ -Fragmente, $60 \geq x \geq 50$, normierte C_{60}^+ -, C_{58}^+ - und C_{56}^+ -Fragmentanteile für Streuung von C_{60}^+ an LiF(100) als Funktion der einlaufenden Senkrechtenergie E_{\perp}^{ein} für verschiedene angegebene Einfallswinkel.

Oberfläche beobachteten Verhalten, wird im Fall der LiF(100)-Oberfläche keine ausschließliche Abhängigkeit von der einlaufenden Senkrechtenergie (bzw. vom durch die einlaufende Senkrechtenergie bestimmten Senkrech-
tenenergieverlust) beobachtet. Neben einer Zunahme der Fragmentation mit steigender Senkrechtenergie tritt eine zusätzliche Abhängigkeit vom Einfallswinkel bzw. der Parallelenergie auf. Für eine feste Senkrechtenergie steigt die Fragmentation mit fallendem Einfallswinkel, d. h. steigender Parallelenergie, an.

Fragmentspektren für verschiedene Einfallswinkel Φ_{ein} als Funktion der Strahlenergie E sind in Abbildung 19.4 dargestellt. Die Fragmentspektren sind auch nicht durch die Strahlenergie E allein bestimmt. Die Fragmenta-

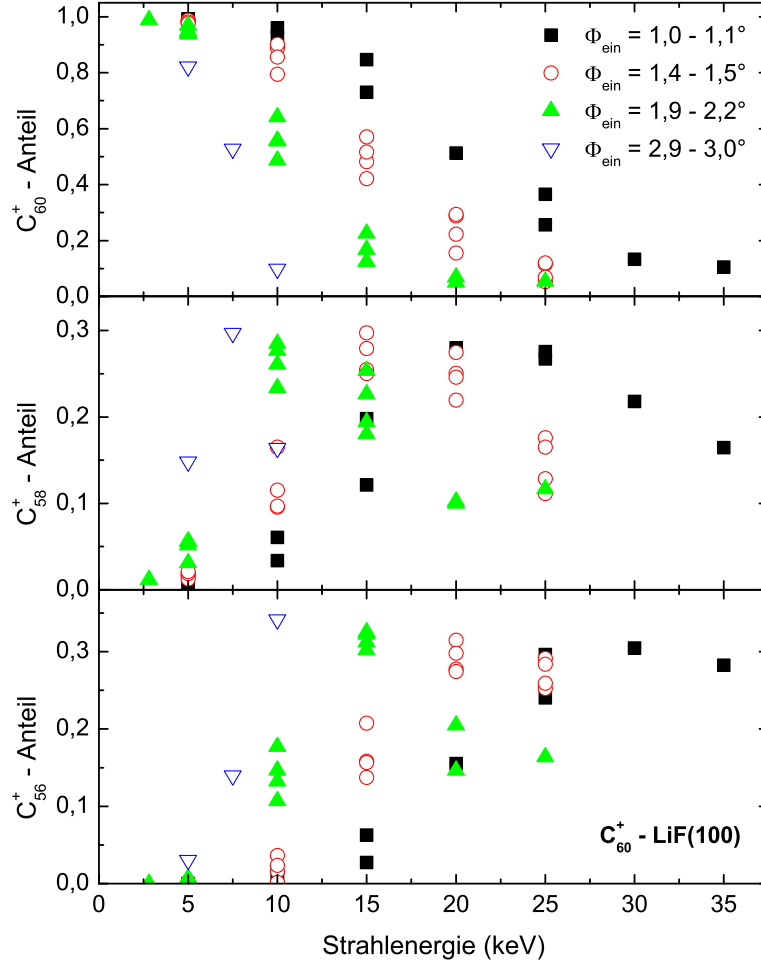


Abbildung 19.4: Auf die Gesamtzahl der detektierten großen C_x^+ -Fragmente, $60 \geq x \geq 50$, normierte C_{60}^+ -, C_{58}^+ - und C_{56}^+ -Fragmentanteile für Streuung von C_{60}^+ an LiF(100) als Funktion der Strahlenergie E für verschiedene angegebene Einfallswinkel.

tion tritt für große Einfallswinkel verstärkt auf. Im Fall der Streuung von C_{60}^+ -Molekülonen an LiF(100) nimmt die interne Anregung der Moleküle durch den Streuprozess folglich sowohl mit steigender Senkrechterenergie E_{\perp}^{ein} (bzw. steigendem Senkrechterenergieverlust ΔE_{\perp}) als auch mit steigender Strahlenergie E (bzw. Parallelenergie $E_{\parallel} \approx E$) zu.

Die Analyse der Fragmentspektren erfolgt durch Anpassung einer Gaußverteilten internen Anregungsenergie E_{intern} auf Basis der in Abschnitt 17.2 vorgestellten Modellierung der verzögerten Fragmentation im Rahmen von Arrhenius-Ratengleichungen (17.1) und dem Konzept der mikrokanonischen Temperatur. Da die C_{60}^+ -Molekülonen an der LiF(100)-Oberfläche nicht neutralisiert werden (siehe Abschnitt 19.3), tritt dabei das C_{60}^+ -Molekülion als

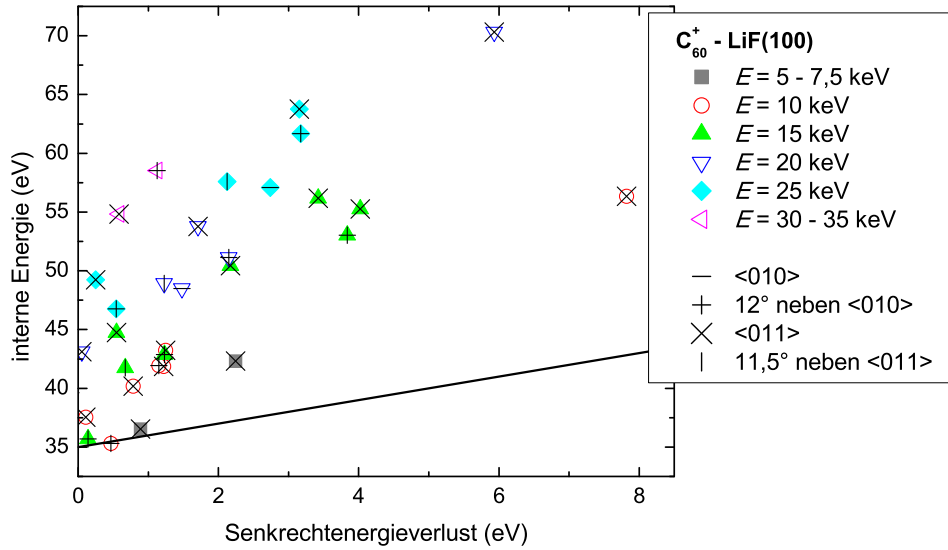


Abbildung 19.5: Mittlere Energie $\langle E_{\text{intern}} \rangle$ der durch Anpassung der Fragmentenspektren aus Abbildungen 19.3 und 19.4 abgeleiteten Gauß-förmigen internen Energieverteilungen als Funktion des Senkrechterenergieverlusts ΔE_{\perp} für verschiedene angegebene Strahlenergien E . Waagerechte Striche (Pluszeichen) [X-Zeichen] {senkrechte Striche}: Streuung entlang $\langle 010 \rangle$ (12° neben $\langle 010 \rangle$) [entlang $\langle 011 \rangle$] [$11,5^\circ$ neben $\langle 011 \rangle$]. Schwarze Linie entspricht Übertrag des Senkrechterenergieverlusts auf interne Anregungen für einlaufende Cluster mit interner Anregung $E_{\text{intern}}^0 = 35 \text{ eV}$. Für Details siehe Text.

Anfangszustand für den verzögerten Zerfall auf.⁴ Aus den Fragmentenspektren abgeleitete⁵ mittlere interne Anregungsenergien $\langle E_{\text{intern}} \rangle$ als Funktion des Senkrechterenergieverlusts ΔE_{\perp} für die Streuung von C_{60}^+ -Molekülonen mit den angegebenen Energien E an LiF(100) sind in Abbildung 19.5 zusammengestellt. Der azimuthale Einfallswinkel ist durch schwarze Symbole gekennzeichnet (waagerechte Striche / Pluszeichen / X-Zeichen / senkrechte Striche: Streuung entlang $\langle 010 \rangle$ / 12° neben $\langle 010 \rangle$ / entlang $\langle 011 \rangle$ / $11,5^\circ$ neben $\langle 011 \rangle$). Im Gegensatz zu den Daten für Al(100) (Abbildung 17.12) entspricht die interne Anregung im Fall der LiF(100)-Oberfläche nicht dem Senkrechterenergieverlust (durchgezogene schwarze Kurve). Stattdessen treten selbst für Senkrechterenergieverluste von nur einigen eV interne Anregungen

⁴Im Rahmen einer strengen Interpretation der Daten liefern die Ladungsanteile in Abbildung 19.8 nur untere Schranken für den Anteil positiv geladener großer Cluster. Für den Parameterbereich in dem Fragmentenspektren aufgenommen wurden sind diese unteren Schranken für die Ladungsanteile größer als 20%. Da nur maximal 3–4% der neutralisierten Clustern durch verzögerte Elektronenemission ionisiert werden (siehe Abbildungen 17.11 und 18.2), treten somit keine relevanten Beiträge durch Zerfälle neutralisierter Moleküle auf.

⁵Die Qualität der Anpassungen entspricht denen in Abbildung 17.9.

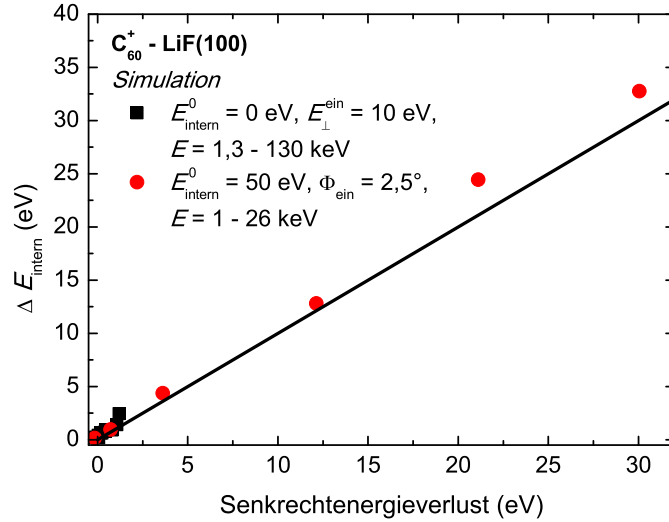


Abbildung 19.6: Änderung der internen Anregung von C₆₀⁺-Molekülen bei streifender Streuung an LiF(100) als Funktion des Senkrechtenergieverlusts. Schwarze Quadrate: Resultate aus klassischen Trajektorienimulationen für ursprünglich nicht angeregte Cluster mit Energien $E = 1,3\text{--}130\text{ keV}$ und konstanter Senkrechtenergie $E_{\perp}^{\text{ein}} = 10\text{ eV}$. Rote Kreise: Simulationen für intern um $E_{\text{intern}}^0 = 50\text{ eV}$ angeregte einlaufende Cluster mit Energien $E = 1\text{--}26\text{ keV}$ für konstanten Einfallswinkel $\Phi_{\text{ein}} = 2,5^\circ$. Schwarze Linie entspricht Übertrag des Senkrechtenergieverlusts auf interne Anregungen. Für Details siehe Text.

durch den Streuprozess von bis zu 30 eV auf.⁶ Diese nehmen mit steigender Strahlenergie E zu und sind unabhängig vom azimuthalen Einfallswinkel.

19.2.2 Vergleich der experimentellen Daten mit Simulationen, Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen der in Abbildung 19.6 gezeigten Resultate von klassischen Trajektorienimulationen für die Streuung von C₆₀⁺ an LiF(100) wird dieses Verhalten nicht reproduziert, und der Energieübertrag auf interne Anregungen entspricht in guter Näherung dem Senkrechtenergieverlust. Es werden zwei Rechnungen präsentiert. Zum einen werden Cluster ohne interne Anregung für eine konstante einlaufende Senkrechtenergie $E_{\perp}^{\text{ein}} = 10\text{ eV}$ und Strahlenergien im Bereich $E = 1,3\text{--}130\text{ keV}$ verwendet. In diesem Fall ergeben sich Senkrechtenergieverluste und interne Anregungen von nur einigen eV in klarem Kontrast zu den experimentellen Daten. Um einen relevanten Einfluss einer internen Anregung einlaufender Cluster auf die zusätzliche interne Anregung durch den Oberflächenstoß auszuschließen und einen größeren Pa-

⁶ Analog und in quantitativer Übereinstimmung zum Fall der Al(100)-Oberfläche wird die minimal auftretende interne Anregungsenergie $E_{\text{intern}} \approx 35\text{ eV}$ als mittlere interne Anregung der einlaufenden Projektile interpretiert.

parameterbereich abzudecken, werden zum anderen Rechnungen für die Streuung von um 50 eV intern angeregte einlaufende Moleküle mit Energien im Bereich $E = 1\text{--}26$ keV unter einem Einfallswinkel $\Phi_{\text{ein}} = 2,5^\circ$ gezeigt. Die experimentellen Signaturen zusätzlicher nicht auf den Senkrechtenergieverlust zurückführbarer Anregungen von bis zu einigen 10 eV werden durch die Trajektorienimulationen nicht reproduziert.

Da davon ausgegangen werden kann, dass der Senkrechtenergieverlust ebenso wie für die Al(100)-Oberfläche auf interne Freiheitsgrade übertragen wird, ergibt sich ein geeignetes Mass der für LiF(100) zusätzlich auftretenden internen Anregungen $E_{\text{intern}}^{\text{dyn}}$ (im Folgenden als „dynamische Anregung“ bezeichnet) durch Subtraktion des Senkrechtenergieverlusts ΔE_{\perp} und der aus der minimal auftretenden internen Energie abgeschätzten internen Anregungsenergie der einlaufenden Moleküle $E_{\text{intern}}^0 \approx 35$ eV von der internen Energie der gestreuten Cluster E_{intern} , $E_{\text{intern}}^{\text{dyn}} = E_{\text{intern}} - \Delta E_{\perp} - E_{\text{intern}}^0$. Da die Senkrechtenergie E_{\perp}^{ein} den Abstand der dichtesten Annäherung des Clusters zur Oberfläche bestimmt und die interne Anregung eine ausgeprägte Parallelenergieabhängigkeit aufweist, ist eine Darstellung der dynamischen Anregung $E_{\text{intern}}^{\text{dyn}}$ als Funktion der Strahlenergie E für verschiedene einlaufende Senkrechtenergien E_{\perp}^{ein} am besten geeignet, die wesentlichen Charakteristika der dynamischen Anregung aufzuzeigen. Entsprechende Daten (volle Symbole) für Messungen entlang verschiedener azimuthaler Richtungen (waagerechte Striche / Pluszeichen / X-Zeichen / senkrechte Striche: Streuung entlang $\langle 010 \rangle$ / 12° neben $\langle 010 \rangle$ / entlang $\langle 011 \rangle$ / $11,5^\circ$ neben $\langle 011 \rangle$) sind in Abbildung 19.7 mit Resultaten von Trajektorienimulationen (rote offene Karos mit Kurve) für ein C_{60}^+ -Molekülion mit einer dem Experiment entsprechenden ursprünglichen internen Anregung von $E_{\text{intern}}^0 = 35$ eV und einer typischen Senkrechtenergie $E_{\perp}^{\text{ein}} = 10$ eV verglichen. Die dynamische Anregung steigt mit der Strahlenergie deutlich an. Für eine dichtere Annäherung der Cluster an die Oberfläche (höhere Senkrechtenergie) ergeben sich größere dynamische Anregungen. Die dynamischen Anregungen werden von den Trajektorienimulationen nicht reproduziert und müssen deshalb auf in den Simulationen nicht berücksichtigte elektronische Freiheitsgrade zurückzuführen sein. Ein weiteres Charakteristikum der dynamischen Anregung ist, dass sie für eine Metalloberfläche (Al(100)) nicht auftritt (siehe Abschnitt 17.2).

Die plausibelste Ursache der dynamischen Anregung ist das elektrische Wechselfeld der Oberfläche [353] im Ruhesystem des Projektils in Analogie zum Phänomen der resonanten kohärenten Anregung von atomaren Projektilen an Alkalihalogenid-Oberflächen. Dieser Effekt wurde von Okorokov [392] vorhergesagt und für atomare Projektilen im Regime der Oberflächengitterführung experimentell nachgewiesen [3, 393, 394]. Für C_{60} -Projektilen mit Energien von einigen 10 keV ergeben sich für die LiF(100)-Oberfläche Frequenzen ν des elektrischen Wechselfeldes im nahen Infrarot. Es handelt sich

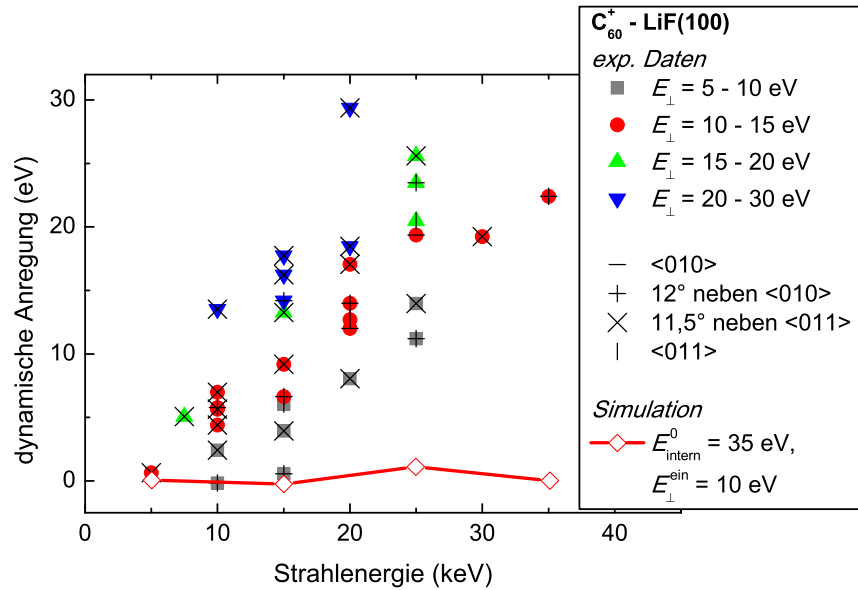


Abbildung 19.7: Nicht auf Senkrechterenergieüberträge oder interne Anregungen einlaufender Cluster zurückführbare interne („dynamische“) Anregung $E_{\text{intern}}^{\text{dyn}}$ als Funktion der Strahlenergie E durch den Streuprozess von C_{60}^+ mit LiF(100). Volle Symbole: experimentelle Daten (aus Auswertung von Fragmentspektren). Waagerechte Striche (Pluszeichen) [X-Zeichen] {senkrechte Striche}: Streuung entlang $\langle 010 \rangle$ (12° neben $\langle 010 \rangle$) [entlang $\langle 011 \rangle$] { $11,5^\circ$ neben $\langle 011 \rangle$ }. Rote offene Karos mit Kurve: Resultate aus Trajektoriensimulationen für C_{60}^+ -Molekülon mit ursprünglicher interner Anregung von $E_{\text{intern}}^0 = 35$ eV und Senkrechterenergie $E_{\perp}^{\text{ein}} = 10$ eV. Für Details siehe Text.

allerdings nicht um eine direkte Analogie zur Absorption von elektromagnetischer Strahlung, da Frequenz ν und Wellenlänge λ hier nicht der Relation $\lambda = \frac{c}{\nu}$ genügen. Die Zunahme der dynamischen Anregung mit der Senkrechterenergie (dichteren Annäherung an die Oberfläche) für eine konstante Strahlenergie wäre im Rahmen des Modells dadurch zu erklären, dass die elektrische Feldstärke des Wechselfeldes für eine Verringerung des Abstands zur Oberfläche zunimmt. Die Erhöhung der dynamischen Anregung als Funktion der Strahlenergie für eine konstante Senkrechterenergie (konstanter Abstand der dichtesten Annäherung) wäre im Einklang mit der Zunahme der Trajektorienlänge (Verringerung des Einfallswinkels, um Senkrechterenergie konstant zu halten) und einer Erhöhung der Frequenz des Wechselfeldes. Einzig das Ausbleiben einer azimuthalen Abhängigkeit bleibt qualitativ schwer verständlich. Die unterschiedliche Anordnung der Li^+ - und F^- -Ionen für eine $\langle 010 \rangle$ - und $\langle 011 \rangle$ -Richtung in alternierender oder nicht-alternierender Reihenfolge hat deutliche Konsequenzen für das elektrische Wechselfeld und sollte unterschiedliche dynamische Anregungen bewirken. Die Ursache dieses Verhaltens, wird in zukünftigen theoretischen Studien zu klären sein. Aufgrund der

Komplexität der Anregung des C_{60}^+ -Moleküliions durch ein stark abstandsabhängiges lokal stark variierendes Wechselfeld, das keine direkte Analogie zur Absorption elektromagnetischer Strahlung erlaubt, soll eine detaillierte Modellierung der dynamischen Anregung im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgen. Vielmehr können die experimentellen Daten zum Test zukünftiger theoretischer Modelle dienen.

19.3 Ladungstransfer

Aufgrund der ausgeprägten Bandlücke der LiF(100)-Oberfläche (siehe Abschnitt 3.2.4) stehen keine besetzten mit unbesetzten Molekülzuständen entarteten Festkörperzustände für einen resonanten Elektroneneinfang zur Verfügung. Es wird deshalb erwartet, dass C_{60}^+ -Moleküliionen den Streuprozess in ihrem ursprünglichen Ladungszustand überleben. In Abbildung 19.8 sind Ladungsanteile großer positiver $C_{x>48}^+$ -Fragmente (volle schwarze Quadrate) als Funktion der Strahlenergie E für verschiedene vom oberen Teilbild zum unteren Teilbild ansteigende Einfallswinkel $\Phi_{\text{ein}} = 1,0\text{--}3,0^\circ$ gezeigt. Aufgrund der Messmethode (siehe Abbildung 6.1) kann eine Überlagerung der Ladungsverteilung durch den Nachweis neutraler C_2^0 -Fragmente nicht ausgeschlossen werden und die Ladungsanteile stellen nur eine untere Schranke der wahren Ladungsverteilung für große Fragmente dar. Aufgrund der Ähnlichkeit der Winkel- und Energieabhängigkeiten der Ladungsverteilungen zu denen der Fragmentspektren in Abbildung 19.4 und der Erwartung eines Ladungsanteils von eins (vollständiges Überleben der C_{60}^+ -Moleküliionen), liegt die Vermutung nahe, dass die Ladungsanteile durch den Nachweis von C_2^0 -Fragmenten überdeckt werden. Für Strahlenergien im Bereich $E \leq 10\text{--}40$ keV besitzen die C_2^0 -Fragmente Energien von $E_{C_2} \leq 0,33\text{--}1,33$ keV. In diesem Energiebereich steigt die Detektionseffizienz des MCP-Detektors stark an (siehe Abschnitt 2.3.2).

Auf Basis von Fragmentspektren unter der Annahme der erwarteten Überlebenswahrscheinlichkeit von eins für das C_{60}^+ -Moleküliion und verschiedenen relativen Nachweiswahrscheinlichkeiten der C_2^0 -Fragmente (im Vergleich zu großen geladenen $C_{x>48}^+$ -Fragmenten) im Bereich 0,05–1 berechnete Anteile positiver Ionen sind als offene Symbole gezeigt. Für einen Anstieg der relativen Nachweiseffizienz kleiner Fragmente im Energiebereich $E = 10\text{--}30$ keV ($E_{C_2} = 0,33\text{--}1,0$ keV) von 0,05 auf 0,5 können die gemessenen Ladungsanteile quantitativ reproduziert werden. Eine solche Variation der Nachweiseffizienz ist in guter Übereinstimmung mit dem typischen Verhalten der Detektionseffizienz von MCP-Detektoren in diesem Energiebereich (siehe Abschnitt 2.3.2 und [147–150]). Der Abfall der Ladungsanteile mit dem Einfallswinkel und der Strahlenergie ist somit vermutlich auf den Nachweis von C_2^0 -Fragmenten zurückzuführen.

Da die gemessenen Ladungsanteile untere Schranken für die Ladungsan-

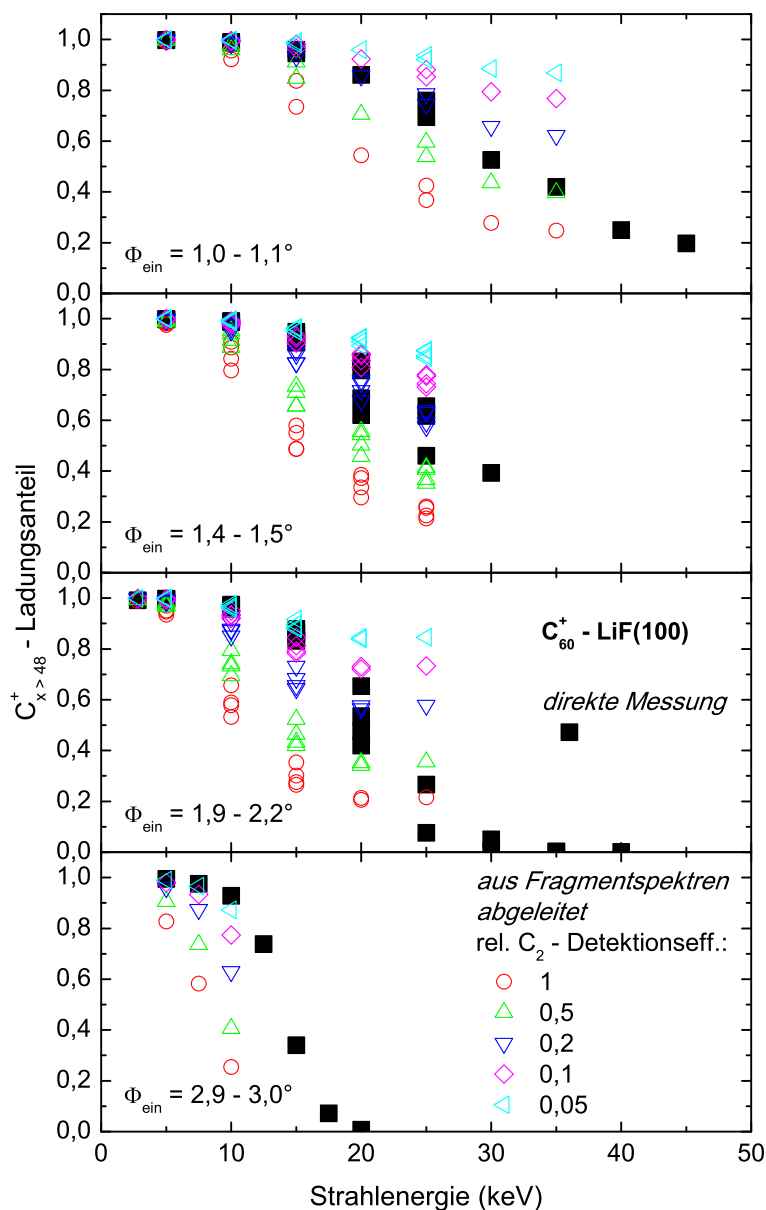


Abbildung 19.8: Ladungsanteile großer positiver $C_{x>48}^{+}$ -Fragmente (volle schwarze Quadrate) als Funktion der Strahlenergie E für verschiedene vom oberen Teilbild zum unteren Teilbild ansteigende angegebene Einfallswinkel $\Phi_{\text{ein}} = 1,0-3,0^\circ$. Offene Symbole: Aus Fragmentspektren unter Annahme eines vollständigen Überlebens der C_{60}^{+} -Molekülionen (keine Neutralisation) und verschiedenen angegebenen relativen Nachweiswahrscheinlichkeiten der C_2^0 -Fragmente (im Vergleich zu großen geladenen $C_{x>48}^{+}$ -Fragmenten) im Bereich 0,05–1 berechnete Anteile positiver Ionen. Für Details siehe Text.

teile darstellen, lassen sich die folgenden Aussagen ohne weitere Annahmen definiert treffen: Im Energiebereich $E \leq 10$ keV ist die Überlebenswahrscheinlichkeit für C_{60}^+ -Molekülonen für Einfallswinkel im Bereich $\Phi_{\text{ein}} = 1,0$ – $3,0^\circ$ größer als 95%. Des Weiteren beträgt die relative Detektionseffizienz für C_2^0 -Fragmente in diesem Energiebereich weniger als 5%, denn im Fall einer höheren relativen Detektionseffizienz müssten sich kleinere Ladungsanteile als die gemessenen unteren Schranken ergeben (siehe insbesondere Daten für $\Phi_{\text{ein}} \geq 1,9^\circ$). Um einen Einfluss von C_2^0 -Fragmenten auszuschließen, wurden für die Streuung von C_{60}^+ -Molekülonen an Al(100) und Be(0001) in den Abbildungen 17.11 und 18.2 nur Ladungsanteile für Energien $E \leq 10$ keV gezeigt (siehe auch Fußnote Nr. 8 auf Seite 237).

Kapitel 20

Zusammenfassung Teil IV

In diesem Teil der Arbeit wurden Experimente zur streifenden Streuung von einfach- und zweifach-geladenen C_{60} -Molekationen an Al(100)-, Be(0001)- und LiF(100)-Oberflächen vorgestellt. Dabei standen Einflüsse der Oberfläche auf die elastischen Eigenschaften des C_{60} -Moleküls, interne Anregungen und Abstände des Ladungstransfers im Mittelpunkt der Untersuchungen.

Für die streifende Streuung von C_{60}^+ -Molekationen entlang hoch-indizierter Richtungen einer Al(100)-Oberfläche wurden polare Winkelverteilungen und Fragmentspektren aufgenommen. Die Daten sind durch die Senkrechterenergie bestimmt und zeigen keine expliziten Abhängigkeiten vom Einfallswinkel (Trajektorienlänge) oder der Parallelenergie. Während die Projektile für niedrige Senkrechterenergien $E_{\perp}^{\text{ein}} \leq 5\text{--}7$ eV nahezu elastisch reflektiert werden, verlieren die Moleküle für höhere Senkrechterenergien einen Großteil von bis zu über 90% ihrer Senkrechterenergie beim Stoß mit der Oberfläche. Eine Analyse von Fragmentspektren zeigt in Übereinstimmung mit Trajektorienimulationen, dass diese Energie auf interne Freiheitsgrade übertragen wird, wobei keine zusätzlichen internen Anregungen (z. B. aufgrund der Parallelbewegung) auftreten. Die gemessenen Senkrechterenergieverluste für die Be(0001)-Oberfläche stimmen quantitativ mit denen für Al(100) überein. Im Gegensatz zum Verhalten für die Metalloberflächen Al(100) und Be(0001) sind die Senkrechterenergieverluste für die Isolatoroberflächen LiF(100) (diese Arbeit) und KCl(100) (Matsushita *et al.* [353]) deutlich reduziert, und die C_{60}^+ -Molekationen werden für Senkrechterenergien von bis zu $E_{\perp}^{\text{ein}} \approx 20$ eV nahezu elastisch gestreut.

Die Winkelverteilungen für die Streuung von C_{60} -Molekülen an Al(100), Be(0001), LiF(100) und KCl(100) wurden mit Trajektorienimulationen auf Basis des Tersoff-Potentials für die C-C-Wechselwirkung und in einem breiten Parameterbereich variierte Wechselwirkungspotentiale und elektronische Reibungskräfte mit den Oberflächen verglichen. Die simulierten Senkrechterenergieverluste sind unabhängig von der exakten Wahl der Parameter der Wechselwirkung mit der Oberfläche und werden folglich von internen elas-

tischen Eigenschaften des C_{60} -Moleküls bestimmt. Die Simulationen unterschätzen die Senkrechtennergieverluste bei hohen einlaufenden Senkrechtenenergien für die Metalloberflächen deutlich, sind aber in guter Übereinstimmung mit den Daten für die Isolatoroberflächen LiF(100) und KCl(100). Die elastischen Eigenschaften des C_{60} -Moleküls werden für die Streuung an den Isolatoroberflächen durch das Tersoff-Potential korrekt beschrieben, vor Metalloberflächen offenbar aber deutlich modifiziert. Denkbar wäre eine ausgeprägte Störung der elektronischen Struktur des Moleküls vor einer Metalloberfläche, die sich im Rahmen einer Kopplung von elektronischen und phononischen Freiheitsgraden auf die elastischen Eigenschaften des Moleküls auswirkt [362].

Erste Studien des Ladungstransfers erfolgten auf Basis von Ladungsverteilungen. Diese werden durch die verzögerte Ionisation und Fragmentation der intern angeregten gestreuten Moleküle modifiziert und bilden deshalb den Endzustand des Streuprozesses nicht direkt ab. Sie sind in guter Übereinstimmung mit der erwarteten vollständigen Neutralisation der Molekülionen an den Metalloberflächen durch resonanten Ladungstransfer und dem vollständigen Überleben der Ionen bei der Streuung an LiF(100) aufgrund der Unterdrückung des Ladungstransfers durch die ausgeprägte Bandlücke. Da die Ladungsverteilungen keine Erinnerungseffekte an den ursprünglichen Ladungszustand aufweisen (Al(100), Be(0001)) bzw. keine messbare Umladung stattfindet (LiF(100)), können die im Teil II der Arbeit verwendeten tomographischen Konzepte zur Vermessung von Neutralisationsraten nicht zur Anwendung kommen.

Stattdessen wurden Abstände des Elektroneneinfangs für C_{60}^{2+} -Molekülionen vor Al(100) und Be(0001) indirekt anhand von Verschiebungen von polaren Winkelverteilungen für die Streuung von C_{60}^{2+} - und C_{60}^{+} -Molekülionen aufgrund der Bildladungswechselwirkung studiert und damit erstmals für positive Fullerenionen vor Metalloberflächen bestimmt. Die Neutralisationsabstände und Verschiebungen der Winkelverteilungen sind in quantitativer Übereinstimmung mit einem klassischen Barrierenmodell (COB-Modell) von Zettergren *et al.* [386, 390], in dem das C_{60} -Molekülion als elektrisch leitende Kugel modelliert wird. Der Ladungstransfer findet bei einem Abstand des dichtesten C-Atoms des Moleküls zur Bildebene der Oberfläche von etwa einem Molekülradius (6,7 a.u.) statt.

Es treten keine vergleichbaren Effekte einer Unterdrückung des resonanten Ladungstransfers durch die projizierte Bandlücke der Be(0001)-Oberfläche auf, wie sie für Alkali-Atome vor Oberflächen mit projizierter Bandlücke beobachtet werden (siehe Abschnitt 5.2.3). Dieses Verhalten wurde auf einen im Vergleich zu atomaren Projektilen erhöhten Überlapp der Wellenfunktionen des C_{60} -Moleküls mit denen von Fermi-Elektronen mit erhöhtem Parallelimpuls außerhalb des Bereichs der projizierten Bandlücke aufgrund des flacheren Verlaufs der Potentialbarriere und der Ausdehnung des Moleküls zurückgeführt. Im Gegensatz zum Fall eines atomaren Projektils öffnet

sich deshalb für C_{60} -Molekülonen am kritischen Abstand des Elektronentransfers entlang der Oberflächennormalen ein großer Phasenraum, der auch Zustände mit hohem Parallelimpuls beinhaltet und die Unterdrückung des Elektronentransfers durch die projizierte Bandlücke mindert. Eine leichte Reduktion der Ladungstransferraten wird jedoch trotzdem (aufgrund der Verringerung des Phasenraums durch die projizierte Bandlücke) erwartet. Diese resultiert allerdings nicht in einer nachweisbaren Verschiebung der Ladungstransferabstände.

Anhand von Fragmentspektren für die Streuung von C_{60}^+ -Molekülonen an LiF(100) wurde gezeigt, dass die interne Anregung der Moleküle im Streuprozess nicht, wie im Fall der Al(100)-Oberfläche, ausschließlich durch Senkrechterenergieüberträge erfolgt. Stattdessen treten zusätzliche Energieüberträge auf interne Freiheitsgrade des Moleküls von bis zu einigen 10 eV auf. Diese steigen mit dem Abstand der dichtesten Annäherung an die Oberfläche (Senkrechterenergie) und der Parallelenergie an. Da sie im Rahmen von Trajektorienimulationen nicht erklärt werden konnten, muss es sich um eine Anregung von elektronischen Freiheitsgraden handeln, die in den Simulationen nicht berücksichtigt wird. Als wahrscheinlichste Ursache kommt die von Okorokov [392] vorhergesagte interne Anregung des Moleküls durch das elektrische Wechselfeld der Oberfläche entlang der Trajektorie in Frage [353]. Für die streifende Streuung von atomaren Projektilen an Alkalihalogenid-Oberflächen wurde diese „resonante kohärente Anregung“ bereits nachgewiesen [3, 393, 394].

Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern Die Auswertung der experimentellen Daten zum Ladungstransfer für die Systeme $C_{60}^{+/2+}$ -Al(100) und $C_{60}^{+/2+}$ -Be(0001) erfolgte in Zusammenarbeit mit Dr. H. Zettergren und Prof. H. Cederquist (Stockholm). Die Rechnungen zum COB-Modell für das ausgedehnte Molekül wurden von den schwedischen Kollegen durchgeführt.

Teil V

**Zusammenfassung und
Ausblick**

Kapitel 21

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Experimente für Modellsysteme der Wechselwirkung von Atomen und Molekülen sowie deren Ionen mit Festkörperoberflächen vorgestellt. Diese wurden in einem Grenzbereich zwischen mit ab-initio Methoden aktuell berechenbaren und komplexeren Systemen gewählt, für die eine entsprechende Beschreibung in näherer Zukunft erarbeitet werden kann. Ziel dabei war, im Rahmen einer umfassenden experimentellen Charakterisierung der Systeme, aussagekräftige experimentelle Daten für Tests theoretischer Modelle bereitzustellen. Im Zentrum der Untersuchungen standen Ladungstransferprozesse.

Die Experimente wurden im Regime der streifenden Streuung von Projektilen an Festkörperoberflächen für Energien im keV-Bereich durchgeführt [3]. Diese Geometrie bietet eine Reihe attraktiver Eigenschaften, wie eine hohe Oberflächensensitivität, eine Reduktion der Parameter (insbesondere vernachlässigbare Energieüberträge auf die Oberfläche [104]) und eine niedrige Energie der Bewegung senkrecht zur Oberfläche im eV-Bereich verbunden mit einer effizienten Detektion gestreuter Projektile. In diesem Energiebereich variieren die Abstände der dichtesten Annäherung der Projektile an die Oberfläche sowie die fundamentalen Größen des Ladungstransfers wie Neutralisationsraten und Niveauverschiebungen auf vergleichbarer Abstandsskala. Letztere können daher durch tomographische Methoden untersucht werden.

Bei der Wahl der Systeme wurde ein breites Spektrum aktuell relevanter Fragestellungen abgedeckt. Dieses umfasst das Studium von Auger-Prozessen an Oberflächen mittels neuartiger vom Autor demonstrierter tomographischer Methoden. Des Weiteren wurde die Wechselwirkung eines hoch-angeregten „hohlen“ Atoms sowie eines Fulleren mit Oberflächen studiert. Einige Ergebnisse sind bereits publiziert (siehe Veröffentlichungen Nr. 6, 8, 9, 11, 14, 16, 18–20, 22–24, 26, 29, 30, 33, 34 der Publikationsliste des Autors auf Seite 319). Auf die Arbeiten Nr. 1–5, 7, 10, 12, 13, 15, 17, 21, 25, 27, 28, 31, 32 der Publikationsliste wurde in dieser Dissertation nicht

eingegangen.

Wesentliche Ergebnisse für die drei untersuchten Systeme wurden in den Kapiteln 11, 15 und 20 zusammengestellt und diskutiert. Die wichtigsten sind im Folgenden nochmals zusammengefasst.

21.1 Wechselwirkung von Edelgasionen und -atomen mit Metalloberflächen

Im Teil II der Arbeit wurden Untersuchungen zur Wechselwirkung von Edelgasatomen und -ionen mit Metalloberflächen vorgestellt. Im Mittelpunkt stand dabei das erstmalige Studium von abstandsabhängigen Auger-Neutralisationsraten und Niveauverschiebungen mittels tomographischer Methoden. Diese Untersuchungen basieren auf Anteilen von der streifende Streuung mit der Oberfläche überlebenden He^+ -Ionen und Senkrechterenergiegewinnen von He^+ -Ionen bei der Neutralisation. Für Metalloberflächen im Regime der streifenden Streuung definiert auftretenden Anteile überlebender Ionen wurden vom Autor erstmalig nachgewiesen [86] und von einer französisch/spanischen Kollaboration bestätigt [87]. Ausgeprägte Abweichungen der Variation des Grundzustandsniveaus eines Edelgases vor einer Metalloberfläche vom durch die klassische Bildladungswechselwirkung vorausgesagten Verhalten bis hin zu negativen Werten nahe der Oberfläche wurden erstmals vom Autor definiert vermessen [88].

Aufgrund seines Modellcharakters wurde zunächst die Wechselwirkung von He (einfachstes Edelgasatom) mit verschiedenen Al-Oberflächen, Al(111), Al(100) und Al(110), (Prototyp eines Jellium-Metalls) untersucht. Für die Oberflächen ergaben sich ausgeprägte Unterschiede in den Raten der Auger-Neutralisation und den Niveauverschiebungen des He-Grundzustands, die qualitativ auf die Lage der Jellium-Kanten und die Oberflächenatomdichten zurückgeführt werden können. Die experimentellen Daten sind in quantitativer Übereinstimmung mit dreidimensionalen Monte-Carlo-Simulationen auf Basis von Neutralisationsraten und Niveauverschiebungen aus einer ab-initio Theorie mit Abweichungen auf dem Niveau der intrinsischen Unsicherheiten der DFT-Rechnungen aufgrund von Approximationen wie der Unterscheidbarkeit der an der AN teilnehmenden Elektronen. Damit liegt ein detailliertes Verständnis dieses Modellsystems der Atom-Oberflächen-Wechselwirkung vor, das eine solide Basis für die Beschreibung komplexerer Systeme darstellt.

In dieser Arbeit wurden mehrere solcher Systeme studiert. Diese umfassen komplexere Edelgase wie Ne und Ar sowie Oberflächen mit vom Jellium-Metall abweichender elektronischer Struktur wie Be(0001) und Ni(110). Zum Beispiel wurde die Rolle des Oberflächenzustands bei der Neutralisation von He^+ -Ionen an Be(0001) auf Basis von Anteilen überlebender Ionen und theoretischen AN-Raten analysiert. Des Weiteren wurden Einflüsse der

Spinpolarisation und der d -Elektronen einer Ni(110)-Oberfläche auf die Neutralisation von He^+ - und He^{2+} -Ionen anhand von He^+ -Anteilen gestreuter Projektile untersucht.

Die Analysen zum Ladungstransfer für He^+ -Ionen vor Al-Oberflächen wurden auf einen Bereich höherer Energien von bis zu etwa 10 keV ausgedehnt. Hier kommen neben der Auger-Neutralisation weitere Ladungstransfermechanismen wie die kinematisch induzierte Auger-Ionisation und resonante Prozesse in harten Stößen mit Targetatomen ins Spiel. Im Rahmen von dreidimensionalen Monte-Carlo Simulationen des Wechselwirkungsszenarios auf Basis erstmalig mittels einer ab-initio Methode berechneter Auger-Ionisationsraten ergab sich eine gute Übereinstimmung mit experimentell bestimmten Ladungsanteilen und Winkelverteilungen. Damit wurde das quantitative Verständnis des Modellsystems He-Al auf dieses Regime der Wechselwirkung erweitert.

21.2 Autoionisation von doppelt-angeregten He-Atomen an ferromagnetischen Oberflächen

Im Teil III der Arbeit wurden Studien zur Autoionisation von doppelt-angeregten sogenannten „hohlen“ He-Atomen in $2\ell 2\ell'$ -Konfigurationen bei der Streuung von He^{2+} -Ionen an sauberen und Adsorbat-belegten Oberflächen vorgestellt. Diese Untersuchungen wurden durch eine von Unipan *et al.* [56–59] vorgestellte neuartige Methode zur Messung der Spin-Polarisation und Spinkorrelationslängen von Ni(110)- und Fe(110)-Oberflächen mittels der Temperatur- und Winkelabhängigkeit von Autoionisations-Elektronenspektren motiviert. Die Grundidee basiert auf Spin-Blockierungseffekten bei der Formierung von Singulett- und Triplett-Zuständen.

Die Autoionisations-Elektronenspektren von Unipan *et al.* konnten weder für die saubere Ni(110)- noch für die saubere Fe(110)-Oberfläche reproduziert werden. Eine Übereinstimmung wurde ausschließlich bei Belegung der Oberflächen mit Adsorbaten beobachtet. Die Spektren für Adsorbat-belegte Oberflächen inklusive der Temperaturabhängigkeit (Ursachen: thermische Umordnung, Desorption und Lösung der Adsorbate im Volumen des Festkörpers), Winkelabhängigkeit und Verschiebung der Hochenergiekante (Ursache: Änderung des Kontaktpotentials zwischen Oberfläche und Spektrometer durch Adsorbat-Belegung) sind in quantitativer Übereinstimmung mit den Daten von Unipan *et al.* für nach Aussage der Autoren saubere Oberflächen. Mit hoher Wahrscheinlichkeit sind die von Unipan *et al.* interpretierten Signaturen des Ferromagnetismus somit auf Verunreinigungen der Oberflächen zurückzuführen. Die von den Autoren vorgestellte „multiple electron capture spectroscopy“ (MECS) Methode ist daher an den untersuchten Systemen zum Studium des Ferromagnetismus nicht geeignet.

Auf Basis einer Analyse des Wechselwirkungsszenarios wurde demon-

striert, dass selbst für die Formierung des einfachsten „hohlen Atoms“ mit korrelierten Elektronen (He I $2\ell 2\ell'$) bei der Streuung von He^{2+} an Metalloberflächen bislang kein detailliertes mikroskopisches Verständnis vorliegt. Für Tests zukünftiger theoretischer Rechnungen zu diesem System stehen aussagekräftige experimentelle Daten zur Verfügung.

21.3 Wechselwirkung von C_{60} -Molekülonen mit Metall- und Isolatoroberflächen

Im Teil IV der Arbeit wurden Experimente zur streifenden Streuung von einfach- und zweifach-geladenen C_{60} -Molekülonen an $\text{Al}(100)$ -, $\text{Be}(0001)$ - und $\text{LiF}(100)$ -Oberflächen vorgestellt. Dabei standen der Einfluss der Oberfläche auf die elastischen Eigenschaften des C_{60} -Moleküls, interne Anregungen der Moleküle im Streuprozess und Abstände des Ladungstransfers im Mittelpunkt.

Für niedrige Energien der Bewegung senkrecht zu den Metalloberflächen von einigen eV wurden die C_{60}^+ -Molekülonen nahezu spiegelnd reflektiert, sie verloren aber für höhere Senkrechtenenergien einen Großteil ihrer Senkrechtenenergie beim Stoß mit der Oberfläche. Anhand von Fragmentspektren wurde gezeigt, dass diese Energie auf interne Freiheitsgrade des Fulleren übertragen wird. Für Isolatoroberflächen traten deutlich geringere Energieverluste auf. Auf Basis von dreidimensionalen klassischen Trajektorienimulationen wurde argumentiert, dass diese Unterschiede auf eine ausgeprägte Störung der elektronischen Struktur des Moleküls vor den Metalloberflächen zurückzuführen sind. Im Rahmen einer Kopplung von elektronischen und phononischen Freiheitsgraden wirkt sich diese auf die elastischen Eigenschaften des Moleküls aus.

Ladungsverteilungen gestreuter Projektile zeigten eine effiziente Neutralisation von C_{60} -Molekülonen an den Metalloberflächen sowie eine vollständige Unterdrückung des resonanten Ladungstransfers für die $\text{LiF}(100)$ -Oberfläche aufgrund der Bandlücke. Abstände des Elektroneneinfangs für C_{60}^{2+} -Molekülonen vor $\text{Al}(100)$ und $\text{Be}(0001)$ wurden anhand von Verschiebungen von polaren Winkelverteilungen für die Streuung von C_{60}^{2+} - und C_{60}^+ -Molekülonen aufgrund der Bildladungswechselwirkung erstmals für positive Fullerenionen vor Metalloberflächen bestimmt. Dabei trat keine vergleichbar ausgeprägte Unterdrückung des resonanten Ladungstransfers durch die projizierte Bandlücke der $\text{Be}(0001)$ -Oberfläche auf, wie sie für Alkali-Atome vor Oberflächen mit projizierter Bandlücke beobachtet wird [4, 39–50]. Dieses Verhalten wurde auf einen im Vergleich zu atomaren Projektilen erhöhten Überlapp der Wellenfunktionen des C_{60} -Moleküls mit Fermi-Elektronen außerhalb des Bereichs der projizierten Bandlücke aufgrund des flacheren Verlaufs der Potentialbarriere zwischen Molekül und Festkörper und der Ausdehnung des Moleküls zurückgeführt.

Anhand von Fragmentspektren für die Streuung von C_{60}^+ -Molekülionen an LiF(100) wurde eine effiziente interne Anregung der Moleküle aufgrund der Parallelbewegung des Projektils beobachtet. Da diese im Rahmen von Trajektorienimulationen nicht erklärt werden konnte, muss es sich um eine Anregung von elektronischen Freiheitsgraden handeln, die in den Simulationen nicht berücksichtigt wird. Als wahrscheinlichste Ursache kommt die von Okorokov [392] vorhergesagte interne Anregung des Moleküls durch das elektrische Wechselfeld der Oberfläche entlang der Trajektorie in Frage.

Kapitel 22

Ausblick

Auf Basis dieser Dissertation ergeben sich eine Reihe von interessanten Themen für zukünftige Projekte. Im Folgenden werden einige Vorschläge präsentiert.

In dieser Arbeit wurde ein detailliertes Verständnis der Wechselwirkung von He^+ -Ionen und He^0 -Atomen mit Al-Oberflächen entwickelt. Analoge Daten für die Streuung von Ne an Al-Oberflächen wurden in den Abschnitten 7.6 und 10.4 vorgestellt. Dieses System bietet die interessante Möglichkeit, den Ladungstransfer und die Grundzustands-Niveaushiftung für ein Atom mit p -Elektronen zu studieren. Aufgrund der im Vergleich zu He erhöhten Komplexität der Wechselwirkung eines Ne-Atoms mit Metalloberflächen liegen bislang keine theoretischen Rechnungen vor.

In Streuexperimenten entlang niedrig-indizierter Richtungen von Oberflächen kann die laterale Korrelation der Auger-Neutralisationsraten und der Grundzustandsenergieverschiebung studiert werden. Erste diesbezügliche Untersuchungen wurden bereits von einer französisch/spanischen Gruppe publiziert [89–91].

In dieser Arbeit wurde die Ionisation von He-Atomen bei der streifenden Streuung an Metalloberflächen mittels Ladungsverteilungen studiert. Da die Ionen nahe des Umkehrpunktes der Trajektorien ionisiert werden, sind die Ladungsanteile mit der kleinen Überlebenswahrscheinlichkeit ($< 10\%$) für Ionen auf der auslaufenden Trajektorie gefaltet. Da nahezu alle Projektile im Anschluss an eine Ionisation wieder neutralisiert werden, kann ein direkteres Maß für die Ionisationswahrscheinlichkeit durch den koinzidenten Nachweis von Auger-Elektronen mit gestreuten Atomen gewonnen werden. Die Wahrscheinlichkeit für den Nachweis einer Neutralisation mittels eines Auger-Elektrons in einem Elektronendetektor inklusive aller physikalischen und apparativen Effekte kann durch Eichmessungen mit He^+ -Ionen bestimmt werden. Eine Komplikation stellen kinetisch emittierte Elektronen dar. Da deren Energieverteilung sich jedoch stark von der der Auger-Elektronen unterscheidet und die Maximalenergie der kinetisch emittierten

Elektronen für Projektilenergien im für die Schwelle von Ionisationsprozessen relevanten Bereich von bis zu 10 keV unterhalb der Hochenergiekante der Auger-Elektronenverteilung liegt [3, 6], können die Auger-Elektronen durch einen energiedispersiven Elektronennachweis eindeutig identifiziert werden. Erste diesbezügliche Untersuchungen sind bereits in einer Diplomarbeit erfolgt [152].

In den Analysen zur Ionisation von He-Atomen bei der streifenden Streuung an Al(111) konnten Beiträge der Auger-Ionisation und der resonanten Ionisation in harten Stößen mit Targetatomen nicht separiert werden. Da die Raten der Auger-Ionisation eine stärker ausgeprägte Parallelernergieabhängigkeit aufweisen, könnten beide Prozesse durch die Verwendung verschiedener Isotope des He unterschieden werden. Eine weitere Möglichkeit bietet die Unterdrückung eines der Prozesse. Hierbei bieten sich Metalloberflächen mit einer höheren energetischen Schwelle für die resonante Ionisation in harten Stößen (z. B. Cu oder Ag [5, 60, 312]) an. Aufgrund der geringeren Geschwindigkeit im relevanten Energiebereich, könnte die resonante Ionisation ohne Beiträge der Auger-Ionisation für schwerere Edelgase wie Ne studiert werden. Erste experimentelle Daten wurden in Abschnitt 10.4 gezeigt.

Beim Studium der Auger-Neutralisationsraten wurden erstmals tomographische Konzepte verwendet. Diese könnten auch auf weitere Ladungstransfermechanismen anwendbar sein, wie z. B. dem resonanten Ladungstransfer an Metalloberflächen mit projizierter Bandlücke. Im Rahmen dieser Arbeit wurden explorative Studien an der Be(0001)-Oberfläche durchgeführt (hier nicht gezeigt). Dabei zeigte sich, dass die Verwendung einer Oberfläche mit einem stark ausgeprägten Oberflächenzustandskontinuum (hohe Fermi-Energie) von Nachteil ist. Aufgrund von kinematischen Effekten traten schon für relativ niedrige Energien der Parallelbewegung sowohl resonante Elektroneneinfangs- als auch Elektronenverlustprozesse auf, die den ursprünglichen Ladungszustand überdeckten. Definierte Studien zu Überlebenswahrscheinlichkeiten sind allerdings nur dann möglich, wenn der Elektronentransfer in nur einer Richtung auftritt. Möglicherweise könnten entsprechende Studien an Cu(111)- oder Ag(111)-Oberflächen gelingen.

Ein zentrales Problem bei der Anwendung von tomographischen Verfahren im Regime der streifenden Streuung mit Senkrechtere Energien im eV-Bereich ist die Kenntnis des Wechselwirkungspotentials. Bei der Bestimmung der Wechselwirkungspotentiale an Oberflächen wurden in den letzten Jahren auf Basis von Experimenten zu Regenbogeneffekten bei Streuung entlang niedrig-indizierter Richtungen der Oberfläche deutliche Fortschritte erzielt (siehe Abschnitt 4.3). Seit kurzem stehen zudem Beugungsmethoden im Regime der streifenden Streuung von keV Projektilen zur Verfügung, die insbesondere mittels interferometrischer Verfahren detaillierte Informationen zum Wechselwirkungspotential liefern. Diese wurden bereits für Isolatoroberflächen, Metalloberflächen, und Adsorbat-belegte Metalloberflächen demonstriert [141–145].

In Kapitel 9 wurde ein Konzept zur Messung der über das Leitungsband gemittelten Spinpolarisation von ferromagnetischen Oberflächen anhand der Neutralisationswahrscheinlichkeit von He^+ -Ionen im Streuprozess vorgestellt. Dieses basiert auf Spinblockierungseffekten bei der Besetzung des He-Grundzustands (Spin-Singulett). Die Spin-Polarisation einer Ni(110)-Oberfläche zeigte sich als zu klein, um diesen Effekt nachzuweisen. Aufgrund der höheren Spin-Polarisation könnte dies z. B. für eine Fe(110)-Oberfläche gelingen. In diesem Fall ließen sich zudem Informationen bezüglich der durch das Projektil induzierten Spin-Polarisation und dessen Temperaturabhängigkeit gewinnen. Hierbei wäre auch der Einsatz von spin-polarisierten Projektilen von Interesse [61–66, 273–280].

Im Teil III der Arbeit wurde eine von Unipan *et al.* [56–59] vorgestellte Methode zur Untersuchung der Spin-Polarisationen mittels Autoionisationspektren für die Streuung von He^{2+} an Ni(110)- und Fe(110)-Oberflächen getestet. Dabei stellte sich heraus, dass diese zum Studium des Ferromagnetismus nicht geeignet ist. Diesbezüglich sind keine weiteren Untersuchungen von Interesse. Dennoch lassen sich anhand von Autoionisations-Elektronenspektren wichtige Informationen zur Wechselwirkung eines hochangeregten „hohlen Atoms“ mit Oberflächen gewinnen. Ein interessanter Ansatz zur Ableitung ergänzender Informationen zur Symmetrie der populierten autoionisierenden Zustände der He I $2\ell 2\ell'$ -Konfigurationen stellt das Studium der Winkelverteilung der emittierten Elektronen dar [337].

Im Rahmen von aktuellen Untersuchungen durch Dr. M. Busch und U. Specht zur Störung der elastischen Eigenschaften von C_{60} -Molekülen durch Oberflächen wurden kürzlich wesentliche Fortschritte erzielt. Für eine saubere Ni(110)-Oberfläche und verschiedene Sauerstoff-Überstrukturen mit steigender O-Belegung auf Ni(110) konnte ein Übergang zwischen dem im Teil IV vorgestellten Verhalten für Metall- und Isolatoroberflächen beobachtet werden. Damit stehen weitere aussagekräftige experimentelle Daten zur Modifikation der elastischen Eigenschaften des Fullerenes durch umgebende Materialien zur Verfügung. Ebenso wie definierte Studien zum Ladungstransfer können diese helfen, das Verständnis neuartiger Materialien und elektronischer Bauelementen auf Basis von Fullerenen, Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopen mit Fullerspitzen oder SIMS-Untersuchungen mit Fullerenen als Primärteilchen zu verbessern [31–38]. In diesem Zusammenhang könnte insbesondere auch das Studium der Wechselwirkung von Fullerenen mit Fulleren-Lagen auf Oberflächen [345] von Interesse sein. Des Weiteren könnten die Untersuchungen auf höhere Fullerene erweitert werden.

In den letzten Jahren wurden der Energieverlust (Parallelbewegung) und die Elektronenemission für die streifende Streuung atomarer Projektile an Festkörperoberflächen intensiv studiert [3, 6]. In analogen Experimenten mit Fullerenen könnte untersucht werden, inwieweit sich Ähnlichkeiten zur Streuung von atomaren Projektilen ergeben, oder ob die Wechselwirkung neuartige Eigenschaften zeigt. Im Fall der streifenden Streuung von

Fullerenionen an Alkalihalogenid-Oberflächen wird eine effiziente Anregung optischer Phononen mit Energieverlusten für die Parallelbewegung von bis zu 10% beobachtet [353].

Diese Studien an definierten Systemen im Regime der streifenden Streuung mit überthermischen Energien haben das Potential, weitere wichtige Informationen zum Ausbau des mikroskopischen Verständnisses der Wechselwirkung von Atomen und Molekülen mit Festkörperoberflächen zu liefern.

Literaturverzeichnis

- [1] ERTL, G.: Reactions at Surfaces: From Atoms to Complexity (Nobel Lecture). In: *Angew. Chem.* 47 (2008), S. 3524
- [2] MASEL, R. I.: *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. Wiley, New York, 1996
- [3] WINTER, H.: Collisions of atoms and ions with surfaces under grazing incidence. In: *Phys. Rep.* 367 (2002), S. 387
- [4] GAUYACQ, J. P. ; BORISOV, A. G. ; BAUER, M.: Excited states in the alkali/noble metal surface systems: A model system for the study of charge transfer dynamics at surfaces. In: *Prog. Surf. Sci.* 82 (2007), S. 244
- [5] BRONGERSMA, H. H. ; DRAXLER, M. ; RIDDER, M. de ; BAUER, P.: Surface composition analysis by low-energy ion scattering. In: *Surf. Sci. Rep.* 62 (2007), S. 63
- [6] WINTER, HP. (Hrsg.) ; BURGDÖRFER, J. (Hrsg.): *Slow Heavy-Particle Induced Electron Emission from Solid Surfaces*. Springer-Verlag, Berlin, 2007
- [7] HAGSTRUM, H. D. ; L. FIERMANS *et al.* (Hrsg.): *Electron and ion spectroscopy of solids: Studies of adsorbate electronic structure using ion neutralization and photoemission spectroscopies*. Plenum-Verlag, New York, 1978
- [8] TERSOFF, J. ; HAMANN, D. R.: Theory of the scanning tunneling microscope. In: *Phys. Rev. B* 31 (1985), S. 805
- [9] BRAKO, R. ; NEWNS, D. M.: Theory of electronic processes in atom scattering from surfaces. In: *Rep. Prog. Phys.* 52 (1989), S. 655
- [10] LOS, J. ; GEERLINGS, J. J. C.: Charge exchange in atom-surface collisions. In: *Phys. Rep.* 190 (1990), S. 133
- [11] NIEHUS, H. ; HEILAND, W. ; TAGLAUER, E.: Low-energy ion scattering at surfaces. In: *Surf. Sci. Rep.* 17 (1993), S. 213
- [12] WINTER, H.: Image charge effects in ion surface scattering. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 8 (1996), S. 10149
- [13] ARNAU, A. ; AUMAYR, F. ; ECHENIQUE, P. M. ; GREETHER, M. ; HEILAND, W. ; LIMBURG, J. ; MORGENSTERN, R. ; RONCIN, P. ; SCHIPPERS, S. ; SCHUCH, R. ; STOLTERFOHT, N. ; VARGA, P. ; ZOUROS, T. J. M. ; WINTER, HP.:

- Interaction of slow multicharged ions with solid surfaces. In: *Surf. Sci. Rep.* 27 (1997), S. 113
- [14] PETEK, H. ; OGAWA, S.: SURFACE FEMTOCHEMISTRY: Observation and Quantum Control of Frustrated Desorption of Alkali Atoms from Noble Metals. In: *Annu. Rev. Phys. Chem.* 53 (2002), S. 507
- [15] BRÜHWILER, P. A. ; KARIS, O. ; MÅRTENSSON, N.: Charge-transfer dynamics studied using resonant core spectroscopies. In: *Rev. Mod. Phys.* 74 (2002), S. 703
- [16] NIENHAUS, H.: Electronic excitations by chemical reactions on metal surfaces. In: *Surf. Sci. Rep.* 45 (2002), S. 1
- [17] HOFER, Werner A. ; FOSTER, Adam S. ; SHLUGER, Alexander L.: Theories of scanning probe microscopes at the atomic scale. In: *Rev. Mod. Phys.* 75 (2003), S. 1287
- [18] MONREAL, R. C. ; FLORES, F.: Charge Exchange Processes in Low Energy Ion-Metal Collisions. In: CABRERA-TRUJILLO, R. (Hrsg.) ; SABIN, J. R. (Hrsg.): *Theory of the Interaction of Swift Ions with Matter. Part 1* Bd. Volume 45, Part 1. Academic Press, 2004, S. 175
- [19] BLANCO, J. M. ; FLORES, F. ; PÉREZ, R.: STM-theory: Image potential, chemistry and surface relaxation. In: *Prog. Surf. Sci.* 81 (2006), S. 403
- [20] FRISCHKORN, C. ; WOLF, M.: Femtochemistry at Metal Surfaces: Nonadiabatic Reaction Dynamics. In: *Chem. Rev.* 106 (2006), S. 4207
- [21] BEHRISCH, R. (Hrsg.) ; ECKSTEIN, W. (Hrsg.): *Sputtering by Particle Bombardment*. Springer-Verlag, Berlin, 2007
- [22] WODTKE, A. M. ; MATSIEV, D. ; AUERBACH, D. J.: Energy transfer and chemical dynamics at solid surfaces: The special role of charge transfer. In: *Prog. Surf. Sci.* 83 (2008), S. 167
- [23] WANG, L. ; CHEN, W. ; WEE, A. T. S.: Charge transfer across the molecule/metal interface using the core hole clock technique. In: *Surf. Sci. Rep.* 63 (2008), S. 465
- [24] FOHLISCH, A. ; FEULNER, P. ; HENNIES, F. ; FINK, A. ; MENZEL, D. ; SANCHEZ-PORTAL, D. ; ECHENIQUE, P. M. ; WURTH, W.: Direct observation of electron dynamics in the attosecond domain. In: *Nature* 436 (2005), S. 373
- [25] HAGSTRUM, H. D.: Theory of Auger Ejection of Electrons from Metals by Ions. In: *Phys. Rev.* 96 (1954), S. 336
- [26] OUBRE, C. ; NORDLANDER, P. ; DUNNING, F. B.: Avoided Crossings in the Interaction of a Xe Rydberg Atom with a Metal Surface. In: *J. Phys. Chem. B* 106 (2002), S. 8338
- [27] CAMPBELL, E. E. B.: *Fullerene Collision Reactions*. Kluwer Academic, London, 2003

-
- [28] SJAKSTE, J. ; BORISOV, A. G. ; GAUYACQ, J. P.: Ionization of Rydberg atoms colliding with a metal surface. In: *Phys. Rev. A* 73 (2006), S. 042903
- [29] DUNNING, F. B. ; WETHEKAM, S. ; DUNHAM, H. R. ; LANCASTER, J. C.: Charge transfer rates for xenon Rydberg atoms at metal and semiconductor surfaces. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 258 (2007), S. 61
- [30] HAKALA, T. ; PUSKA, M. J. ; BORISOV, A. G. ; SILKIN, V. M. ; ZABALA, N. ; CHULKOV, E. V.: Excited states of Na nanoislands on the Cu(111) surface. In: *Phys. Rev. B* 75 (2007), S. 165419
- [31] BAUGHMAN, R. H. ; ZAKHIDOV, A. A. ; HEER, W. A.: Carbon Nanotubes—the Route Toward Applications. In: *Science* 297 (2002), S. 787
- [32] ANANTRAM, M. P. ; LEONARD, F.: Physics of carbon nanotube electronic devices. In: *Rep. Prog. Phys.* 69 (2006), S. 507
- [33] DAI, H. ; HAFNER, J. H. ; RINZLER, A. G. ; COLBERT, D. T. ; SMALLEY, R. E.: Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy. In: *Nature* 384 (1996), S. 147
- [34] HAFNER, J. H. ; CHEUNG, C. L. ; LIEBER, C. M.: Growth of nanotubes for probe microscopy tips. In: *Nature* 398 (1999), S. 761
- [35] HAFNER, J. H. ; CHEUNG, C. L. ; WOOLLEY, A. T. ; LIEBER, C. M.: Structural and functional imaging with carbon nanotube AFM probes. In: *Prog. Biophys. Mol. Biol.* 77 (2001), S. 73
- [36] SHINGAYA, Y. ; NAKAYAMA, T. ; AONO, M.: Carbon nanotube tip for scanning tunneling microscopy. In: *Phys. B: Condens. Matter* 323 (2002), S. 153
- [37] ÅSTRÖM, J. A. ; KRASHENINNIKOV, A. V. ; NORDLUND, K.: Carbon Nanotube Mats and Fibers with Irradiation-Improved Mechanical Characteristics: A Theoretical Model. In: *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), S. 215503
- [38] CHENG, J. ; WINOGRAD, N.: Depth Profiling of Peptide Films with TOF-SIMS and a C₆₀ Probe. In: *Anal. Chem.* 77 (2005), S. 3651
- [39] BAUER, M. ; PAWLIK, S. ; AESCHLIMANN, M.: Resonance lifetime and energy of an excited Cs state on Cu(111). In: *Phys. Rev. B* 55 (1997), S. 10040
- [40] BAUER, M. ; PAWLIK, S. ; AESCHLIMANN, M.: Decay dynamics of photoexcited alkali chemisorbates: Real-time investigations in the femtosecond regime. In: *Phys. Rev. B* 60 (1999), S. 5016
- [41] OGAWA, S. ; NAGANO, H. ; PETEK, H.: Phase and Energy Relaxation in an Antibonding Surface State: Cs/Cu(111). In: *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), S. 1931
- [42] BORISOV, A. G. ; KAZANSKY, A. K. ; GAUYACQ, J. P.: Stabilisation of alkali-adsorbate-induced states on Cu(111) surfaces. In: *Surf. Sci.* 430 (1999), S. 165

- [43] PETEK, H. ; WEIDA, M. J. ; NAGANO, H. ; OGAWA, S.: Real-Time Observation of Adsorbate Atom Motion Above a Metal Surface. In: *Science* 288 (2000), S. 1402
- [44] PETEK, H. ; WEIDA, M. J. ; NAGANO, H. ; OGAWA, S.: Electronic relaxation of alkali metal atoms on the Cu(111) surface. In: *Surf. Sci.* 451 (2000), S. 22
- [45] BORISOV, A. G. ; GAUYACQ, J. P. ; KAZANSKY, A. K. ; CHULKOV, E. V. ; SILKIN, V. M. ; ECHENIQUE, P. M.: Long-Lived Excited States at Surfaces: Cs/Cu(111) and Cs/Cu(100) Systems. In: *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001), S. 488
- [46] BORISOV, A. G. ; KAZANSKY, A. K. ; GAUYACQ, J. P.: Femtosecond dynamics of the laser-excited Cs/Cu(111) system: Interplay of the electronic and nuclear evolutions. In: *Phys. Rev. B* 64 (2001), S. 201105
- [47] BORISOV, A. G. ; GAUYACQ, J. P. ; CHULKOV, E. V. ; SILKIN, V. M. ; ECHENIQUE, P. M.: Lifetime of excited electronic states at surfaces: Comparison between the alkali/Cu(111) systems. In: *Phys. Rev. B* 65 (2002), S. 235434
- [48] HECHT, T. ; WINTER, H. ; BORISOV, A. G. ; GAUYACQ, J. P. ; KAZANSKY, A. K.: Role of the 2D Surface State Continuum and Projected Band Gap in Charge Transfer in Front of a Cu(111) Surface. In: *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000), S. 2517
- [49] HECHT, T. ; WINTER, H. ; BORISOV, A. G. ; GAUYACQ, J. P. ; KAZANSKY, A. K.: Effect of the projected band gap on the formation of negative ions in grazing collisions from Cu surfaces. In: *Faraday Discuss.* 117 (2000), S. 27
- [50] BORISOV, A. G. ; MERTENS, A. ; WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Effect of projected band gap on neutralization of Cs ions during grazing scattering from a Cu(111) surface. In: *Phys. Rev. A* 68 (2003), S. 012901
- [51] EMMICHOVEN, P. A. Z. ; WOUTERS, P. A. A. F. ; NIEHAUS, A.: Angle resolved electron spectra from grazing incidence He^{2+} /Cu(110) collisions. In: *Surf. Sci.* 195 (1988), S. 115
- [52] SCHIPPERS, S. ; OELSCHIG, S. ; HEILAND, W. ; FOLKERTS, L. ; MORGENTERN, R. ; EEKEN, P. ; URAZGIL'DIN, I. F. ; NIEHAUS, A.: Neutralization of He^+ and He^{2+} on Pb surfaces. In: *Surf. Sci.* 257 (1991), S. 289
- [53] BRENTEN, H. ; MÜLLER, H. ; KEMPTER, V.: Electrons from intra- and interatomic Auger processes in low-energy He^{2+} collisions with partially alkalated W(110) surfaces. In: *Surf. Sci.* 274 (1992), S. 309
- [54] LORENTE, N. ; MONREAL, R.: Neutralization of slow He^{2+} on metal surfaces: theory for Auger and cascade electron emission. In: *Surf. Sci.* 303 (1994), S. 253
- [55] WINTERS, D. F. A.: *Polarization transfer in ion-surface scattering*, Rijksuniversiteit Groningen, Diss., 2004
- [56] UNIPAN, M. ; ROBIN, A. ; MORGENTERN, R. ; HOEKSTRA, R.: Local Spin Polarization at Surfaces Probed by Hollow Atoms. In: *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006), S. 177601

-
- [57] UNIPAN, M. ; ROBIN, A. ; WINTERS, D. F. A. ; MORGENSTERN, R. ; HOEKSTRA, R.: Probing local spin ordering at surfaces by He^{2+} ions. In: *Phys. Rev. A* 74 (2006), S. 062901
- [58] UNIPAN, M. ; ROBIN, A. ; MORGENSTERN, R. ; HOEKSTRA, R.: Investigation of spin-polarized surfaces with multiple electron capture spectroscopy. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 258 (2007), S. 125
- [59] UNIPAN, M.: *Multiple Electron Capture Spectroscopy: A novel probe of surface magnetism*, Rijksuniversiteit Groningen, Diss., 2007
- [60] DRAXLER, M. ; GRUBER, R. ; BRONGERSMA, H. H. ; BAUER, P.: Velocity Scaling of Ion Neutralization in Low Energy Ion Scattering. In: *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002), S. 263201
- [61] ONELLION, M. ; HART, M. W. ; DUNNING, F. B. ; WALTERS, G. K.: Spin-Polarized Metastable-Atom Deexcitation Spectroscopy: A New Probe of Surface Magnetism. In: *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984), S. 380
- [62] HAMMOND, M. S. ; DUNNING, F. B. ; WALTERS, G. K. ; PRINZ, G. A.: Spin dependence in $\text{He}(2^3\text{S})$ metastable-atom deexcitation at magnetized $\text{Fe}(110)$ and $\text{O}/\text{Fe}(110)$ surfaces. In: *Phys. Rev. B* 45 (1992), S. 3674
- [63] BIXLER, D. L. ; LANCASTER, J. C. ; KONTUR, F. J. ; NORDLANDER, P. ; WALTERS, G. K. ; DUNNING, F. B.: Use of spin-labelling techniques to probe the dynamics of He^+ ion neutralization at clean metal surfaces. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 157 (1999), S. 68
- [64] BIXLER, D. L. ; LANCASTER, J. C. ; KONTUR, F. J. ; NORDLANDER, P. ; WALTERS, G. K. ; DUNNING, F. B.: Spin-dependent studies of the dynamics of He^+ ion neutralization at a $\text{Au}(100)$ surface. In: *Phys. Rev. B* 60 (1999), S. 9082
- [65] LANCASTER, J. C. ; KONTUR, F. J. ; NORDLANDER, P. ; WALTERS, G. K. ; DUNNING, F. B.: The dynamics of He^+ ion neutralization at metal surfaces: spin dependent studies. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 193 (2002), S. 656
- [66] LANCASTER, J. C. ; KONTUR, F. J. ; WALTERS, G. K. ; DUNNING, F. B.: Dynamics of He^+ ion neutralization at clean metal surfaces: Energy- and spin-resolved studies. In: *Phys. Rev. B* 67 (2003), S. 115413
- [67] ROUSSEL, J. ; BOIZIAU, C. ; NUVOLONE, R. ; REYNAUD, C.: Electron ejection mechanism in the $\text{He } 2^3\text{S}$ interaction with a clean and a molecularly covered $\text{Ni}(111)$ surface. In: *Surf. Sci.* 110 (1981), S. L634
- [68] SESSELMANN, W. ; WORATSCHEK, B. ; KÜPPERS, J. ; ERTL, G. ; HABERLAND, H.: Interaction of metastable noble-gas atoms with transition-metal surfaces: Resonance ionization and Auger neutralization. In: *Phys. Rev. B* 35 (1987), S. 1547

-
- [69] MIKHAILOV, S. N. ; ELFRINK, R. J. M. ; JACOBS, J. P. ; VAN DEN OETELAAR, L. C. A. ; SCANLON, P. J. ; BRONGERSMA, H. H.: Quantification in low-energy ion scattering: elemental sensitivity factors and charge exchange processes. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 93 (1994), S. 149
- [70] HECHT, T. ; WINTER, H. ; BORISOV, A. G.: Auger transition rates for the neutralization of He^+ ions in front of an aluminium surface. In: *Surf. Sci.* 406 (1998), S. L607
- [71] SOMEREN, B. van ; EMMICHOVEN, P. A. v. ; NIEHAUS, A.: Neutralization of He^+ ions in front of an aluminum surface. In: *Phys. Rev. A* 61 (2000), S. 022902
- [72] RICCARDI, P. ; BARONE, P. ; BONANNO, A. ; OLIVA, A. ; BARAGIOLA, R. A.: Angular Studies of Potential Electron Emission in the Interaction of Slow Ions with Al Surfaces. In: *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000), S. 378
- [73] BARONE, P. ; BARAGIOLA, R. A. ; BONANNO, A. ; CAMARCA, M. ; OLIVA, A. ; RICCARDI, P. ; XU, F.: The excitation of collective electronic modes in Al by slow singly charged Ne ions. In: *Surf. Sci.* 480 (2001), S. L420
- [74] CORTENRAAD, R. ; GON, A. W. D. d. ; BRONGERSMA, H. H. ; ERMOLOV, S. N. ; GLEBOVSKY, V. G.: Work function dependent neutralization of low-energy noble gas ions. In: *Phys. Rev. B* 65 (2002), S. 195414
- [75] BARONE, P. ; SINDONA, A. ; BARAGIOLA, R. A. ; BONANNO, A. ; OLIVA, A. ; RICCARDI, P.: Sub-threshold plasmon excitation in free-electron metals by helium ions. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 209 (2003), S. 68
- [76] MONREAL, R. ; LORENTE, N.: Dynamical screening in Auger processes near metal surfaces. In: *Phys. Rev. B* 52 (1995), S. 4760
- [77] LORENTE, N. ; MONREAL, R.: Multielectron neutralization channels in ion-surface scattering. In: *Phys. Rev. B* 53 (1996), S. 9622
- [78] ALDUCIN, M.: Auger deexcitation in a helium atom induced by a metal surface. In: *Phys. Rev. A* 53 (1996), S. 4222
- [79] LORENTE, N. ; MONREAL, R.: Self-consistent LDA calculation in ion neutralization at metal surfaces. In: *Surf. Sci.* 370 (1997), S. 324
- [80] MONREAL, R.: Electron emission spectra in Auger processes near metal surfaces. In: *Surf. Sci.* 388 (1997), S. 231
- [81] CAZALILLA, M. A. ; LORENTE, N. ; MUIÑO, R. D. ; GAUYACQ, J.-P. ; TEILLET-BILLY, D. ; ECHENIQUE, P. M.: Theory of Auger neutralization and deexcitation of slow ions at metal surfaces. In: *Phys. Rev. B* 58 (1998), S. 13991
- [82] MORE, W. ; MERINO, J. ; MONREAL, R. ; POU, P. ; FLORES, F.: Role of energy-level shifts on Auger neutralization processes: A calculation beyond the image potential. In: *Phys. Rev. B* 58 (1998), S. 7385

-
- [83] JOUIN, H. ; GUTIERREZ, F. A. ; HAREL, C.: Surface-plasmon-assisted electron-capture mechanism in low-energy $\text{He}^+(1s)$ -Al(111) collisions. In: *Phys. Rev. A* 63 (2001), S. 052901
- [84] VALDÉS, D. ; GOLDBERG, E. C. ; BLANCO, J. M. ; MONREAL, R. C.: Linear combination of atomic orbitals calculation of the Auger neutralization rate of He^+ on Al(111), (100), and (110) surfaces. In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), S. 245417
- [85] MERINO, J. ; LORENTE, N. ; MORE, W. ; FLORES, F. ; GUSEV, M. Y.: Charge transfer of slow light ions interacting with surfaces. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 125 (1997), S. 250
- [86] WETHEKAM, S. ; MERTENS, A. ; WINTER, H.: Survival of He^+ Ions during Grazing Scattering from a Ag(111) Surface. In: *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003), S. 037602
- [87] MONREAL, R. C. ; GUILLEMOT, L. ; ESAULOV, V. A.: On Auger neutralization of He^+ ions on a Ag(111) surface. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003), S. 1165
- [88] WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Energy shift of He groundstate close to an aluminum surface. In: *Surf. Sci.* 596 (2005), S. L319
- [89] VALDÉS, D. ; BLANCO, J. M. ; ESAULOV, V. A. ; MONREAL, R. C.: Role of d Electrons in Auger Neutralization at Metal Surfaces. In: *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006), S. 047601
- [90] VALDÉS, D. ; BLANCO, J. M. ; ESAULOV, V. A. ; MONREAL, R. C.: Azimuth-dependent Auger neutralization of He^+ on Ag(111) and (110) surfaces. In: *Phys. Rev. B* 75 (2007), S. 165404
- [91] BANDURIN, Y. ; ESAULOV, V. A. ; GUILLEMOT, L. ; MONREAL, R. C.: Auger neutralization of He ions on Ag surfaces: surface type and azimuthal orientation dependence. In: *Phys. Stat. Sol. (b)* 241 (2004), S. 2367
- [92] WETHEKAM, S. ; MERTENS, A. ; WINTER, H.: Survival of He^+ ions during grazing scattering from a Cu(111) surface. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 212 (2003), S. 308
- [93] BANDURIN, Y. ; ESAULOV, V. A. ; GUILLEMOT, L. ; MONREAL, R. C.: Surface Miller Index Dependence of Auger Neutralization of Ions on Surfaces. In: *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004), S. 017601
- [94] KRAVCHUK, T. ; ESAULOV, V. A. ; HOFFMAN, A. ; MONREAL, R. C.: He^+ scattering on clean and oxygen covered Al(111). In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 232 (2005), S. 27
- [95] WETHEKAM, S. ; ADAMOV, G. ; WINTER, H.: Neutralization of keV Ne^+ and Ar^+ ions during grazing scattering from an Al(111) surface. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 230 (2005), S. 305

-
- [96] WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Auger Neutralization of He Ions at an Al(100) Surface Using Isotope Effect. In: *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006), S. 207601
 - [97] WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Study on interactions of He atoms and ions with an Al(111) surface. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 258 (2007), S. 7
 - [98] WETHEKAM, S. ; VALDÉS, D. ; MONREAL, R. C. ; WINTER, H.: Dynamical Auger charge transfer of noble gas atoms and metal surfaces. In: *Phys. Rev. B* 78 (2008), S. 033105
 - [99] WETHEKAM, S. ; VALDÉS, D. ; MONREAL, R. C. ; WINTER, H.: Face-dependent Auger neutralization and ground-state energy shift for He in front of Al surfaces. In: *Phys. Rev. B* 78 (2008), S. 075423
 - [100] WETHEKAM, S. ; BUSCH, M. ; MONREAL, R. C. ; WINTER, H.: Effect of spin polarization of Ni(110) surface on Auger neutralization for grazing scattering of He⁺ ions. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 267 (2009), S. 571
 - [101] WETHEKAM, S. ; WINTER, H. ; VALDES, Diego ; MONREAL, R. C.: Ionization of He atoms during grazing scattering from a metal surface. In: *Phys. Rev. B* 79 (2009), S. 195408
 - [102] ZIMNY, R. ; MISKOVIĆ, Z. L.: Auger neutralization and ionization in grazing ion-surface interaction. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 58 (1991), S. 387
 - [103] GEMMELL, D. S.: Channeling and related effects in the motion of charged particles through crystals. In: *Rev. Mod. Phys.* 46 (1974), S. 129
 - [104] MERTENS, A. ; WINTER, H.: Energy Transfer from Fast Atomic Projectiles to a Crystal Lattice under Channeling Conditions. In: *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000), S. 2825
 - [105] AUTH, C.: *Wechselwirkung von Atomen und Ionen mit Metall- und Isolatoroberflächen bei der streifenden Streuung*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 1996
 - [106] HECHT, T.: *Effekt der Bandstruktur von Cu(111)- und Cu(110)-Oberflächen auf den resonanten Ladungstransfer bei streifender Streuung*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 2000
 - [107] SCHÜLLER, A.: *Untersuchung des interatomaren Wechselwirkungspotentials bei axialer Oberflächengitterführung*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diplomarbeit, 2004
 - [108] WETHEKAM, S.: *Grundlegende Studien zur Auger-Neutralisation und zum resonanten Elektronen-Transfer bei streifender Ionen-/Atom-Oberflächen-Streuung*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diplomarbeit, 2003
 - [109] MERTENS, A.: *private Mitteilung*
 - [110] BLEWETT, J. P. ; JONES, Ernest J.: Filament Sources of Positive Ions. In: *Phys. Rev.* 50 (1936), S. 464

-
- [111] HEINZ, O. ; REAVES, R. T.: Lithium Ion Emitter for Low Energy Beam Experiments. In: *Rev. Sci. Instrum.* 39 (1968), S. 1229
- [112] WIZEMANN, H. D. ; JESKE, R. ; GAUKLER, K. H.: Emission characteristics of a thermal lithium ion source. In: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 85 (1988), S. 81
- [113] HEATWAVELABS, INC.: *Webseite*. <http://www.cathode.com/>
- [114] PANTECHNIK S.A.: *Webseite*. <http://www.pantechnik.fr/>
- [115] SORTAIS, P.: Recent progress in making highly charged ion beams. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 98 (1995), S. 508
- [116] BIETH, C. ; BOULY, J. L. ; CURDY, J. C. ; KANTAS, S. ; SORTAIS, P. ; SOLE, P. ; VIEUX-ROCHAZ, J. L.: Electron cyclotron resonance ion source for high currents of mono- and multicharged ion and general purpose unlimited lifetime application on implantation devices. In: *Rev. Sci. Instrum.* 71 (2000), S. 899
- [117] SORTAIS, P. ; BISCH, M. ; BRICAULT, P. ; LEHERISSIER, P. ; LEWITOWICZ, M. ; LEROY, R. ; LIANG, C. F. ; PACQUET, J. Y. ; PARIS, P. ; PUTAUX, J. C. ; OBERT, J. ; RATAUD, J. P.: *Nanogan: An ultra compact ECRIS for on line and high voltage applications*. GANIL, 14 Bvd Henri Becquerel, B.P. 5027, 14021 Caen Cedex, 1994
- [118] GELLER, R.: *Electron Cyclotron Resonance Ion Sources and ECR Plasmas*. IOP Publishing Ltd., London, 1996
- [119] LUBINSKI, G. ; JUHASZ, Z. ; MORGENSTERN, R. ; HOEKSTRA, R.: State-selective electron-capture cross section measurements for low-energy collisions of He-like ions on H₂. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 33 (2000), S. 5275
- [120] KROTO, H. W. ; HEATH, J. R. ; O'BRIEN, S. C. ; CURL, R. F. ; SMALLEY, R. E.: C₆₀: Buckminsterfullerene. In: *Nature* 318 (1985), S. 162
- [121] KRÄTSCHMER, W. ; LAMB, L. D. ; FOSTIROPOULOS, K. ; HUFFMAN, D. R.: Solid C₆₀: a new form of carbon. In: *Nature* 347 (1990), S. 354
- [122] VÖLPEL, R. ; HOFMANN, G. ; STEIDL, M. ; STENKE, M. ; SCHLAPP, M. ; TRASSL, R. ; SALZBORN, E.: Ionization and fragmentation of fullerene ions by electron impact. In: *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993), S. 3439
- [123] BIRI, S. ; VALEK, A. ; KENEZ, L. ; JANOSSY, A. ; KITAGAWA, A.: Production of multiply charged fullerene and carbon cluster beams by a 14.5 GHz ECR ion source. In: *Rev. Sci. Instrum.* 73 (2002), S. 881
- [124] ALFA AESAR: *Webseite*. <http://www.alfa-chemcat.com/>
- [125] ABREFAH, J. ; OLANDER, D. R. ; BALOOCH, M. ; SIEKHAUS, W. J.: Vapor pressure of Buckminsterfullerene. In: *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992), S. 1313

- [126] MATT, S. ; DÜNSER, B. ; LEZIUS, M. ; DEUTSCH, H. ; BECKER, K. ; STAMATO-VIC, A. ; SCHEIER, P. ; MÄRK, T. D.: Absolute partial and total cross-section functions for the electron impact ionization of C₆₀ and C₇₀. In: *J. Chem. Phys.* 105 (1996), S. 1880
- [127] GEO-FORSCHUNGS-ZENTRUM POTSDAM: *Webseite.* <http://www.gfz-potsdam.de/>
- [128] SCHEITHAUER, U. ; MEYER, G. ; HENZLER, M.: A new LEED instrument for quantitative spot profile analysis. In: *Surf. Sci.* 178 (1986), S. 441
- [129] OMICRON NANOTECHNOLOGY GMBH: *Webseite.* <http://www.omicron.de/>
- [130] SPECS GMBH: *Webseite.* <http://www.specs.de/>
- [131] HENZLER, M ; GÖPEL, W.: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. B. G. Teubner, Stuttgart, 1994
- [132] LÜTH, H.: *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer-Verlag, Berlin, 2001
- [133] PFANDZELTER, R.: Effects of defect structures at surfaces and thin films on grazing scattering of fast ions. In: *Phys. Rev. B* 57 (1998), S. 15496
- [134] PFANDZELTER, R. ; BERNHARD, T. ; WINTER, H.: Ion Beam Triangulation of Ultrathin Mn and CoMn Films Grown on Cu(001). In: *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003), S. 036102
- [135] BERNHARD, T. ; BARON, M. ; GRUYTERS, M. ; WINTER, H.: Surface Structure of Ultrathin Fe Films on Cu(001) Revisited. In: *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), S. 087601
- [136] BERNHARD, T.: *Untersuchung elektronischer Anregungs- und Beugungseffekte sowie Wachstum, Struktur und magnetischer Eigenschaften ultradünner 3d-Metallfilme auf Cu(001) mittels streifender Ionenstreuung*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 2006
- [137] BARON, M. ; BERNHARD, T. ; GRUYTERS, M. ; WINTER, H.: Studies on scattering of fast H and He atoms from Fe films grown on Cu(001). In: *Surf. Sci.* 600 (2006), S. 3924
- [138] BUSCH, M. ; BLAUTH, D. ; WINTER, H.: Adsorption and NiO(100) formation by atomic and molecular oxygen on Ni(110). In: *Surf. Sci.* 602 (2008), S. 2808
- [139] SCHÜLLER, A. ; ADAMOV, G. ; WETHEKAM, S. ; MAASS, K. ; MERTENS, A. ; WINTER, H.: Dynamic dependence of interaction potentials for keV atoms at metal surfaces. In: *Phys. Rev. A* 69 (2004), S. 050901
- [140] SCHÜLLER, A. ; WETHEKAM, S. ; MERTENS, A. ; MAASS, K. ; WINTER, H. ; GÄRTNER, K.: Interatomic potentials from rainbow scattering of keV noble gas atoms under axial surface channeling. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 230 (2005), S. 172

-
- [141] ROUSSEAU, P. ; KHEMLICHE, H. ; BORISOV, A. G. ; RONCIN, P.: Quantum Scattering of Fast Atoms and Molecules on Surfaces. In: *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007), S. 016104
- [142] SCHÜLLER, A. ; WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Diffraction of Fast Atomic Projectiles during Grazing Scattering from a LiF(001) Surface. In: *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007), S. 016103
- [143] SCHÜLLER, A. ; WINTER, H.: Supernumerary Rainbows in the Angular Distribution of Scattered Projectiles for Grazing Collisions of Fast Atoms with a LiF(001) Surface. In: *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008), S. 097602
- [144] BUNDALESKI, N. ; KHEMLICHE, H. ; SOULISSE, P. ; RONCIN, P.: Grazing Incidence Diffraction of keV Helium Atoms on a Ag(110) Surface. In: *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008), S. 177601
- [145] SCHÜLLER, A. ; BUSCH, M. ; WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Fast Atom Diffraction from Superstructures on a Fe(110) Surface. In: *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), S. 017602
- [146] ROENTDEK HANDELS GMBH: *Webseite*. <http://www.roentdek.com/>
- [147] STRAUB, H. C. ; MANGAN, M. A. ; LINDSAY, B. G. ; SMITH, K. A. ; STEBBINGS, R. F.: Absolute detection efficiency of a microchannel plate detector for kilo-electron volt energy ions. In: *Rev. Sci. Instrum.* 70 (1999), S. 4238
- [148] LIÉNARD, E. ; HERBANE, M. ; BAN, G. ; DARIUS, G. ; DELAHAYE, P. ; DURAND, D. ; FLÉCHARD, X. ; LABALME, M. ; MAUGER, F. ; MERY, A. ; NAVILIAT-CUNCIC, O. ; RODRÍGUEZ, D.: Performance of a micro-channel plates position sensitive detector. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* 551 (2005), S. 375
- [149] GAIRE, B. ; SAYLER, A. M. ; WANG, P. Q. ; JOHNSON, N. G. ; LEONARD, M. ; PARKE, E. ; CARNES, K. D. ; BEN-ITZHAK, I.: Determining the absolute efficiency of a delay line microchannel-plate detector using molecular dissociation. In: *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007), S. 024503
- [150] IKEDO, Y. ; SUEYOSHI, Y. ; SHIMIZU, T. ; HIROSE, E. ; HORI, H. ; TORIKAI, E.: Development of the spin-polarized atom-surface scattering method for characterizing surface magnetism: detection efficiency of the microchannel plate. In: *Surf. Interface Anal.* 37 (2005), S. 197
- [151] VG MICROTECH: *Clam 2 Systems Operating Manual*, 1995
- [152] JERRATSCH, J.-F. K.: *Elektronenemission bei streifender Streuung schneller Atome an Metalloberflächen*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diplomarbeit, 2007
- [153] IGEL, T.: *Untersuchung der strukturellen und magnetischen Eigenschaften ultradünner 3d-Metall-Filme auf Fe(100) mit Ionenstrahlen*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 2001

-
- [154] BLAUTH, D.: *Elektronenemission und Energieverlust bei streifender Streuung schneller Atome an Metalloberflächen*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diplomarbeit, 2003
- [155] BARON, M.: *Strukturelle und magnetische Eigenschaften ultradünner Fe Schichten auf Cu(001)*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diplomarbeit, 2005
- [156] LEDERER, S.: *Translationsenergie-Spektroskopie elektronischer Wechselwirkungen bei streifender Streuung schneller Atome an Festkörperoberflächen*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 2006
- [157] HANSEN, H. ; REDINGER, A. ; MESSLINGER, S. ; STOIAN, G. ; ROSANDI, Y. ; URBASSEK, H. M. ; LINKE, U. ; MICHELY, T.: Mechanisms of pattern formation in grazing-incidence ion bombardment of Pt(111). In: *Phys. Rev. B* 73 (2006), S. 235414
- [158] WINTER, H. ; MAASS, K. ; LEDERER, S. ; WINTER, HP. ; AUMAYR, F.: Kinetic electron emission for planar versus axial surface channeling of He atoms and ions. In: *Phys. Rev. B* 69 (2004), S. 054110
- [159] O'CONNOR, D. J. ; BIRSACK, J. P.: Comparison of theoretical and empirical interatomic potentials. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 15 (1986), S. 14
- [160] JACKSON, D. P.: Approximate calculation of surface Debye temperatures. In: *Surf. Sci.* 43 (1974), S. 431
- [161] ASHCROFT, N.W. ; MERMIN, N.D.: *Solid State Physics*. Harcourt, Inc., Fort Worth, 1976
- [162] WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Effect of thermal vibrations and their correlations on grazing scattering of atoms from crystal surfaces. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 258 (2007), S. 48
- [163] DESJONQUÈRES, M. C. ; SPANJAARD, D.: *Concepts in Surface Physics*. Springer-Verlag, Berlin, 1998
- [164] IBACH, H. ; LÜTH, H: *Festkörperphysik*. Springer-Verlag, Berlin, 2002
- [165] CZYCHOLL, G.: *Theoretische Festkörperphysik*. Vieweg-Verlag, Braunschweig, 2000
- [166] LEVINSON, H. J. ; GREUTER, F. ; PLUMMER, E. W.: Experimental band structure of aluminum. In: *Phys. Rev. B* 27 (1983), S. 727
- [167] YANG, S. ; BARTYNSKI, R. A. ; VANDERBILT, David: Unoccupied electronic structure of Al(111). In: *Phys. Rev. B* 50 (1994), S. 12025
- [168] FOWLER, R. H.: The Analysis of Photoelectric Sensitivity Curves for Clean Metals at Various Temperatures. In: *Phys. Rev.* 38 (1931), S. 45
- [169] KAWANO, H.: Effective work functions for ionic and electronic emissions from mono- and polycrystalline surfaces. In: *Prog. Surf. Sci.* 83 (2008), S. 1

-
- [170] GREPSTAD, J. K. ; GARTLAND, P. O. ; SLAGSVOLD, B. J.: Anisotropic work function of clean and smooth low-index faces of aluminium. In: *Surf. Sci.* 57 (1976), S. 348
- [171] GREEN, A. K. ; BAUER, E.: Work function and purity of the Beryllium (0001) surface. In: *Surf. Sci.* 74 (1978), S. 676
- [172] CLAUBERG, R. ; GUDAT, W. ; KISKER, E. ; KUHLMANN, E.: Spin Polarized Threshold-Photoemission from Ni(110) with Transverse Sample Magnetization. In: *Z. Phys. B - Condens. Matter* 43 (1981), S. 47
- [173] PIRUG, G. ; BRODÉN, G. ; BONZEL, H.P.: Coadsorption of potassium and oxygen on Fe(110). In: *Surf. Sci.* 94 (1980), S. 323
- [174] FISCHER, R. ; FISCHER, N. ; SCHUPPLER, S. ; FAUSTER, Th. ; HIMPEL, F. J.: Image states on Co(0001) and Fe(110) probed by two-photon photoemission. In: *Phys. Rev. B* 46 (1992), S. 9691
- [175] JENSEN, E. ; BARTYNSKI, R. A. ; GUSTAFSSON, T. ; PLUMMER, E. W. ; CHOU, M. Y. ; COHEN, Marvin L. ; HOFLUND, G. B.: Angle-resolved photoemission study of the electronic structure of beryllium: Bulk band dispersions and many-electron effects. In: *Phys. Rev. B* 30 (1984), S. 5500
- [176] EBERHARDT, W. ; PLUMMER, E. W.: Angle-resolved photoemission determination of the band structure and multielectron excitations in Ni. In: *Phys. Rev. B* 21 (1980), S. 3245
- [177] GOLDMANN, A. (Hrsg.): *Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III: Condensed Matter, Vol. 23, Electronic Structure of Solids: Photoemission Spectra and Related Data, Subvol. C2: Magnetic Transition Metals*. Springer-Verlag, Berlin, 1999
- [178] TURNER, A. M. ; ERSKINE, J. L.: Surface electronic properties of Fe(100). In: *Phys. Rev. B* 30 (1984), S. 6675
- [179] SAKISAKA, Y. ; MARUYAMA, T. ; KATO, H. ; AIURA, Y. ; YANASHIMA, H.: Angle-resolved photoemission study of relativistic effects in the bulk electronic structure of Fe. In: *Phys. Rev. B* 41 (1990), S. 11865
- [180] SMOLUCHOWSKI, R.: Anisotropy of the Electronic Work Function of Metals. In: *Phys. Rev.* 60 (1941), S. 661
- [181] FALL, C. J. ; BINGGELI, N. ; BALDERESCHI, A.: Anomaly in the anisotropy of the aluminum work function. In: *Phys. Rev. B* 58 (1998), S. R7544
- [182] SHOCKLEY, W.: On the Surface States Associated with a Periodic Potential. In: *Phys. Rev.* 56 (1939), S. 317
- [183] CHULKOV, E. V. ; SILKIN, V. M. ; ECHENIQUE, P. M.: Image potential states on metal surfaces: binding energies and wave functions. In: *Surf. Sci.* 437 (1999), S. 330
- [184] KEVAN, S. D.: Evidence for a New Broadening Mechanism in Angle-Resolved Photoemission from Cu(111). In: *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983), S. 526

-
- [185] BARTYNSKI, R. A. ; JENSEN, E. ; GUSTAFSSON, T. ; PLUMMER, E. W.: Angle-resolved photoemission investigation of the electronic structure of Be: Surface states. In: *Phys. Rev. B* 32 (1985), S. 1921
- [186] HULBERT, S. L. ; JOHNSON, P. D. ; STOFFEL, N. G. ; ROYER, W. A. ; SMITH, N. V.: Crystal-induced and image-potential-induced empty surface states on Cu(111) and Cu(001). In: *Phys. Rev. B* 31 (1985), S. 6815
- [187] CHULKOV, E. V. ; SILKIN, V. M. ; SHIRYKALOV, E. N.: Surface electronic structure of Be(0001) and Mg(0001). In: *Surf. Sci.* 188 (1987), S. 287
- [188] KNAPP, J. A. ; HIMPSEL, F. J. ; EASTMAN, D. E.: Experimental energy band dispersions and lifetimes for valence and conduction bands of copper using angle-resolved photoemission. In: *Phys. Rev. B* 19 (1979), S. 4952
- [189] KARLSSON, U. O. ; FLODSTRÖM, S. A. ; ENGELHARDT, R. ; GÄDEKE, W. ; KOCH, E. E.: Intrinsic surface state on Be(0001). In: *Solid State Commun.* 49 (1984), S. 711
- [190] SILKIN, V. M. ; BALASUBRAMANIAN, T. ; CHULKOV, E. V. ; RUBIO, A. ; ECHENIQUE, P. M.: Surface-state hole decay mechanisms: The Be(0001) surface. In: *Phys. Rev. B* 64 (2001), S. 085334
- [191] SARASOLA, A. ; SILKIN, V. M. ; ARNAU, A.: Role of surface states in Auger neutralization of He^+ ions on Ag surfaces. In: *Phys. Rev. B* 75 (2007), S. 045104
- [192] NOLTING, W.: *Quantentheorie des Magnetismus 1 und 2*. B. G. Teubner, Stuttgart, 1997
- [193] WIMMER, E. ; FREEMAN, A. J. ; KRAKAUER, H.: Magnetism at the Ni(001) surface: A high-precision, all-electron local-spin-density-functional study. In: *Phys. Rev. B* 30 (1984), S. 3113
- [194] KRAKAUER, H. ; FREEMAN, A. J. ; WIMMER, E.: Magnetism of the Ni(110) and Ni(100) surfaces: Local-spin-density-functional calculations using the thin-slab linearized augmented-plane-wave method. In: *Phys. Rev. B* 28 (1983), S. 610
- [195] ALDÉN, M. ; MIRBT, S. ; SKRIVER, H. L. ; ROSENGAARD, N. M. ; JOHANSSON, B.: Surface magnetism in iron, cobalt, and nickel. In: *Phys. Rev. B* 46 (1992), S. 6303
- [196] KISKER, E. ; GUDAT, W. ; KUHLMANN, E. ; CLAUBERG, R. ; CAMPAGNA, M.: Observation of -100% Spin-Polarized Photoelectrons from a Transversely Magnetized Ni(110) Single Crystal. In: *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980), S. 2053
- [197] KIRSCHNER, J.: *Polarized Electrons at Surfaces*. Springer-Verlag, Berlin, 1985
- [198] HELLER, P.: Experimental investigations of critical phenomena. In: *Rep. Prog. Phys.* 30 (1967), S. 731

-
- [199] DANAN, H. ; HERR, A. ; MEYER, A. J. P.: New Determinations of the Saturation Magnetization of Nickel and Iron. In: *J. Appl. Phys.* 39 (1968), S. 669
- [200] KISKER, E.: Bulk and surface electronic properties of ferromagnets by spin-polarized electron spectroscopy. In: *J. Phys. Chem.* 87 (1983), S. 3597
- [201] FU, C. L. ; FREEMAN, A. J.: Magnetism and the electric and magnetic hyperfine interactions at transition metal surfaces: Fe(110). In: *J. Magn. Magn. Mat.* 69 (1987), S. L1
- [202] SCHRÖDER, K. ; PRINZ, G. A. ; WALKER, K.-H. ; KISKER, E.: Spin- and angle-resolved photoemission study of (110) Fe films grown on GaAs by molecular beam epitaxy. In: *J. Appl. Phys.* 57 (1985), S. 3669
- [203] FEDER, R. ; GUDAT, W. ; KISKER, E. ; RODRIGUEZ, A. ; SCHRÖDER, K.: Spin- and angle-resolved photoemission from ferromagnetic Fe(001). In: *Solid State Commun.* 46 (1983), S. 619
- [204] BLONSKI, P. ; KIEJNA, A.: Structural, electronic, and magnetic properties of bcc iron surfaces. In: *Surf. Sci.* 601 (2007), S. 123
- [205] LAPIANO-SMITH, D. A. ; EKLUND, E. A. ; HIMPSEL, F. J. ; TERMINELLO, L. J.: Epitaxy of LiF on Ge(100). In: *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991), S. 2174
- [206] PIACENTINI, M.: A new interpretation of the fundamental exciton region in LiF. In: *Solid State Commun.* 17 (1975), S. 697
- [207] PIACENTINI, M. ; LYNCH, D. W. ; OLSON, C. G.: Thermoreflectance of LiF between 12 and 30 eV. In: *Phys. Rev. B* 13 (1976), S. 5530
- [208] PONG, W. ; INOUE, C. S.: Ultraviolet photoemission study of LiF. In: *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* 11 (1977), S. 165
- [209] PIACENTINI, M. ; ANDEREGG, J.: Core-exciton phonon interaction in LiF. In: *Solid State Commun.* 38 (1981), S. 191
- [210] COX, P. A. ; WILLIAMS, A. A.: Surface excitons on ionic crystals. In: *Surf. Sci.* 175 (1986), S. L782
- [211] SAIKI, K. ; XU, W. R. ; KOMA, A.: A novel surface excitation in highly ionic fluorides. In: *Surf. Sci.* 287-288 (1993), S. 644
- [212] ROY, G. ; SINGH, G. ; GALLON, T. E.: The electron energy loss spectra of some alkali halides in the band gap region. In: *Surf. Sci.* 152 (1985), S. 1042
- [213] GALLON, T. E.: Surface loss processes in the alkali fluorides studied by electron energy loss spectroscopy (EELS). In: *Surf. Sci.* 206 (1988), S. 365
- [214] RONCIN, P. ; VILLETTE, J. ; ATANAS, J. P. ; KHEMLICHE, H.: Energy Loss of Low Energy Protons on LiF(100): Surface Excitation and H⁻ Mediated Electron Emission. In: *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999), S. 864

- [215] SOLLEDER, B. ; WIRTZ, L. ; BURGDÖRFER, J.: Excitation energy and pair correlation function of trions near an LiF surface. In: *Phys. Rev. B* 78 (2008), S. 155432
- [216] LAMPERT, M. A.: Mobile and Immobile Effective-Mass-Particle Complexes in Nonmetallic Solids. In: *Phys. Rev. Lett.* 1 (1958), S. 450
- [217] STÉBÉ, B. ; MUNSCHY, G.: Binding energies of the excitonic molecule ion and of the excitonic ion. In: *Solid State Commun.* 17 (1975), S. 1051
- [218] SHIBATA, M. ; KURAMOTO, Y. ; WATANABE, T.: Exact treatment of three-body bound states in a one-dimensional model of ionic crystals. In: *Phys. Rev. B* 42 (1990), S. 2432
- [219] KHEMLICHE, H. ; VILLETTE, J. ; BORISOV, A. G. ; MOMENI, A. ; RONCIN, P.: Electron Bihole Complex Formation in Neutralization of Ne^+ on LiF(001). In: *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001), S. 5699
- [220] KHEMLICHE, H. ; BORISOV, A. G. ; MOMENI, A. ; RONCIN, P.: Exciton and trion formation during neutralization of Ne^+ at a LiF(0 0 1) surface. In: *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 191 (2002), S. 221
- [221] SOMMERFELD, A. ; BETHE, H.: *Elektronentheorie der Metalle*. Springer-Verlag, Berlin, 1967
- [222] MASUDA, S. ; NISHIJIMA, M. ; SAKISAKA, Y. ; ONCHI, M.: Structures of oxygen-covered Ni(110) surfaces. In: *Phys. Rev. B* 25 (1982), S. 863
- [223] BENNDORF, C. ; EGERT, B. ; NÖBL, C. ; SEIDEL, H. ; THIEME, F.: Chemisorption and initial oxidation of Ni(110): AES, ELS and work function measurements. In: *Surf. Sci.* 92 (1980), S. 636
- [224] JACKSON, D. P. ; BARRETT, J. H.: Modelling displacement correlations in computer simulations of particle-solid collisions. In: *Comp. Phys. Commun.* 13 (1977), S. 157
- [225] BARRETT, J. H. ; JACKSON, D. P.: Role of correlations of lattice vibrations in channeling. In: *Nucl. Instr. Meth.* 170 (1980), S. 115
- [226] SMULDERS, P. J. M. ; BOERMA, D. O.: Computer simulation of channeling in single crystals. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 29 (1987), S. 471
- [227] HOU, M.: The computer simulation of ISS. In: *Vacuum* 39 (1989), S. 309
- [228] JIANG, Q. T. ; FENTER, P. ; GUSTAFSSON, T.: Geometric structure and surface vibrations of Cu(001) determined by medium-energy ion scattering. In: *Phys. Rev. B* 44 (1991), S. 5773
- [229] BRIGGS, D. (Hrsg.) ; SEAH, M. P. (Hrsg.): *Ion and Neutral Spectroscopy, Practical Surface Analysis, Vol. 2*. Wiley, Chichester, 1992
- [230] DYGO, A. ; SMULDERS, P. J. M. ; BOERMA, D. O.: Simulation analysis of ion channeling spectra: thermal vibrational amplitude in Si. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 64 (1992), S. 701

-
- [231] KAROLEWSKI, M. A.: Kalypso: a software package for molecular dynamics simulation of atomic collisions at surfaces. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 230 (2005), S. 402
- [232] LEE, J.-W.: Investigation of thermal vibration correlation of [110] silicon lattice atoms by ion scattering. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 232 (2005), S. 285
- [233] IGNATOVA, V. ; KARPUZOV, D. ; CHAKAROV, I. ; KATARDJIEV, I.: Computer simulations of surface analysis using ion beams. In: *Prog. Surf. Sci.* 81 (2006), S. 247
- [234] GLAUBER, R. J.: Time-Dependent Displacement Correlations and Inelastic Scattering by Crystals. In: *Phys. Rev.* 98 (1955), S. 1692
- [235] MARTIN, D. J.: The Temperature Dependence of Correlated Atomic Vibrations in the Debye Model. In: *Acta Cryst. A* 37 (1981), S. 851
- [236] POHL, K. ; CHO, J.-H. ; TERAKURA, K. ; SCHEFFLER, M. ; PLUMMER, E. W.: Anomalous Large Thermal Expansion at the (0001) Surface of Beryllium without Observable Interlayer Anharmonicity. In: *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998), S. 2853
- [237] LEWIS, J. T. ; LEHOCZKY, A. ; BRISCOE, C. V.: Elastic Constants of the Alkali Halides at 4.2 °K. In: *Phys. Rev.* 161 (1967), S. 877
- [238] EKINCI, Y. ; TOENNIES, J. P.: Elastic and rotationally inelastic diffraction of D₂ molecules from the LiF(001) surface. In: *Phys. Rev. B* 72 (2005), S. 205430
- [239] VOGT, J. ; WEISS, H.: The structure of NaCl(100) and KCl(100) single crystal surfaces: a tensor low energy electron diffraction analysis. In: *Surf. Sci.* 491 (2001), S. 155
- [240] MOLIÈRE, G.: Theorie der Streuung schneller geladener Teilchen I. Einzelstreuung am abgeschirmten Coulomb-Feld. In: *Z. Naturforsch. A* 2 (1947), S. 133
- [241] ZIEGLER, J. F. ; BIRSACK, J. P. ; LITTMARK, U.: *The Stopping and Range of Ions in Solids, Vol. 1*. Pergamon Press, New York, 1985
- [242] FIRSOV, O. B.: Calculation of the interaction potential of atoms. In: *JETP* 7 (1958), S. 308
- [243] WINTER, H. ; SCHÜLLER, A.: Rainbow scattering under axial surface channeling. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 232 (2005), S. 165
- [244] SCHÜLLER, A. ; WINTER, H.: Interatomic potentials between noble gas and Ag atoms from axial surface channeling. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 261 (2007), S. 578
- [245] SCHÜLLER, A. ; WINTER, H.: Interaction potentials for Na, Al and Ar atoms from rainbow scattering under axial surface channeling from Al(111) and Al(001) surfaces. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 256 (2007), S. 122

-
- [246] WINTER, H. ; MERTENS, A. ; PFANDZELTER, R. ; STAEMMLER, V.: Energy transfer of keV Ne atoms to the lattice of a LiF(001) surface under channeling. In: *Phys. Rev. A* 66 (2002), S. 022902
- [247] WINTER, H.: Scattering of atoms and ions from insulator surfaces. In: *Prog. Surf. Sci.* 63 (2000), S. 177
- [248] WINTER, H. ; WINTER, HP.: Classical model of kinetic electron emission near threshold induced by impact of atomic projectiles on a free-electron gas metal. In: *Europhys. Lett.* 62 (2003), S. 739
- [249] LEDERER, S. ; MAASS, K. ; BLAUTH, D. ; WINTER, H. ; WINTER, HP. ; AUMAYR, F.: Kinetic electron emission from the selvage of a free-electron-gas metal. In: *Phys. Rev. B* 67 (2003), S. 121405
- [250] WINTER, HP. ; LEDERER, S. ; WINTER, H. ; LEMELL, C. ; BURGDÖRFER, J.: Kinetic electron emission induced by grazing scattering of slow atoms: Local probe of the Compton profile near the Fermi edge. In: *Phys. Rev. B* 72 (2005), S. 161402
- [251] MATULEVICH, Y. ; LEDERER, S. ; WINTER, H.: Near-threshold emission of electrons during grazing scattering of keV Ne atoms from an Al(111) surface. In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), S. 033405
- [252] LEDERER, S. ; WINTER, H.: Energy loss of 100-keV hydrogen atoms during grazing scattering from Cu(111). In: *Phys. Rev. A* 73 (2006), S. 054901
- [253] LOFTAGER, P. ; BESENBACHER, F. ; JENSEN, O. S. ; SØRENSEN, V. S.: Experimental study of effective interatomic potentials. In: *Phys. Rev. A* 20 (1979), S. 1443
- [254] GÄRTNER, K. ; HEHL, K.: Theoretical description of elastic atom - atom scattering. In: *Phys. Stat. Sol. (b)* 94 (1979), S. 231
- [255] CLEMENTI, E. ; ROETTI, C.: Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions. In: *At. Data Nucl. Data Tables* 14 (1974), S. 177
- [256] SCHÜLLER, A. ; GARTNER, K. ; WINTER, H.: Interaction potential for fast Ne atoms in front of LiF(001) surface. In: *Europhys. Lett.* 81 (2008), S. 37007
- [257] PUSKA, M. J. ; NIEMINEN, R. M. ; MANNINEN, M.: Atoms embedded in an electron gas: Immersion energies. In: *Phys. Rev. B* 24 (1981), S. 3037
- [258] PUSKA, M. J. ; NIEMINEN, R. M.: Atoms embedded in an electron gas: Beyond the local-density approximation. In: *Phys. Rev. B* 43 (1991), S. 12221
- [259] SCHÜLLER, A ; TIWALD, P. ; LEMELL, Ch.: *private Mitteilung*
- [260] KLEYN, A. W. ; HORN, T. C. M.: Rainbow scattering from solid surfaces. In: *Phys. Rep.* 199 (1991), S. 191
- [261] JEAN, N. ; TRIONI, M. I. ; BRIVIO, G. P. ; BORTOLANI, V.: Corrugating and Anticorrugating Static Interactions in Helium-Atom Scattering from Metal Surfaces. In: *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004), S. 013201

-
- [262] SMITH, J. R.: Self-Consistent Many-Electron Theory of Electron Work Functions and Surface Potential Characteristics for Selected Metals. In: *Phys. Rev.* 181 (1969), S. 522
- [263] BORISOV, A. ; SÁNCHEZ-PORTAL, D. ; DÍEZ MUIÑO, R. ; ECHENIQUE, P. M.: Building up the screening below the femtosecond scale. In: *Chem. Phys. Lett.* 387 (2004), S. 95
- [264] ECHENIQUE, P. M. ; BERNDT, R. ; CHULKOV, E. V. ; FAUSTER, Th. ; GOLDMANN, A. ; HÖFER, U.: Decay of electronic excitations at metal surfaces. In: *Surf. Sci. Rep.* 52 (2004), S. 219
- [265] GOLDBERG, E. C. ; MONREAL, R. ; FLORES, F. ; BRONGERSMA, H. H. ; BAUER, P.: New model for ion neutralization at surfaces. In: *Surf. Sci.* 440 (1999), S. L875
- [266] WANG, N. P. ; GARCÍA, Evelina A. ; MONREAL, R. ; FLORES, F. ; GOLDBERG, E. C. ; BRONGERSMA, H. H. ; BAUER, P.: Low-energy ion neutralization at surfaces: Resonant and Auger processes. In: *Phys. Rev. A* 64 (2001), S. 012901
- [267] PRIMETZHOFFER, D. ; MARKIN, S. N. ; JUARISTI, J. I. ; TAGLAUER, E. ; BAUER, P.: Crystal Effects in the Neutralization of He^+ Ions in the Low Energy Ion Scattering Regime. In: *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008), S. 213201
- [268] LOWNDES, R. P. ; MARTIN, D. H.: Dielectric Dispersion and the Structures of Ionic Lattices. In: *Proc. Roy. Soc. A* 308 (1969), S. 473
- [269] KIEJNA, A.: Surface properties of simple metals in a structureless pseudopotential model. In: *Phys. Rev. B* 47 (1993), S. 7361
- [270] EGUILUZ, A. G. ; HANKE, W.: Evaluation of the exchange-correlation potential at a metal surface from many-body perturbation theory. In: *Phys. Rev. B* 39 (1989), S. 10433
- [271] KATO, M. ; WILLIAMS, R. S. ; AONO, M.: Interatomic and image potentials in low energy ion scattering at metal surfaces. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 33 (1988), S. 462
- [272] CRUZ, S. A. ; LEY-KOO, E. ; CABRERA-TRUJILLO, R.: Ground-state energy shift of He close to a surface and its relation with the scattering potential: A confinement model. In: *Phys. Rev. A* 78 (2008), S. 032905
- [273] ALDUCIN, M. ; MUIÑO, R. D. ; JUARISTI, J. I. ; ARNAU, A.: Spin-polarized electron excitation during the neutralization of He^+ ions in metals. In: *J. Electr. Spec. Rel. Phenom.* 137 (2004), S. 401
- [274] ALDUCIN, M. ; MUIÑO, R. D. ; JUARISTI, J. I.: Spin-dependent screening and Auger neutralization of He^+ ions in metals. In: *Phys. Rev. A* 70 (2004), S. 012901
- [275] ALDUCIN, M.: Spin dependence in the neutralization of He^+ ions in metals: An analysis of different contributions. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 232 (2005), S. 8

-
- [276] ALDUCIN, M. ; MUIÑO, R. D. ; JUARISTI, J.I.: Spin effects in the screening and Auger neutralization of He^+ ions in a spin-polarized electron gas. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 230 (2005), S. 431
- [277] JUARISTI, J. I. ; ALDUCIN, M. ; MUIÑO, R. D. ; RÖSLER, M.: Electron emission in the Auger neutralization of a spin-polarized He^+ ion embedded in a free electron gas. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 232 (2005), S. 73
- [278] ALDUCIN, M. ; RÖSLER, M.: Spin-dependent electron excitation and emission in the neutralization of He^+ ions at paramagnetic surfaces. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 256 (2007), S. 423
- [279] JUARISTI, J. I. ; ALDUCIN, M.: Spin dependent screening and Auger neutralization of singly-charged noble gas ions in metals. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 256 (2007), S. 24
- [280] LANCASTER, J. C. ; KONTUR, F. J. ; WALTERS, G. K. ; DUNNING, F. B.: Neutralization of low-energy He^+ ions at a magnesium surface. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 256 (2007), S. 37
- [281] HAGSTRUM, H. D. ; TAKEISHI, Y. ; PRETZER, D. D.: Energy Broadening in the Auger-Type Neutralization of Slow Ions at Solid Surfaces. In: *Phys. Rev. A* 139 (1965), S. 526
- [282] AKAZAWA, H. ; MURATA, Y.: Neutralization of noble-gas ions at very low energies. In: *Phys. Rev. B* 39 (1989), S. 3449
- [283] MONREAL, R. ; APELL, S. P.: Magic energies in auger electron spectra. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 83 (1993), S. 459
- [284] JOUIN, H. ; GUTIERREZ, F. A. ; HAREL, C.: Erratum: Surface-plasmon-assisted electron-capture mechanism in low-energy $\text{He}^+(1s)\text{-Al}(111)$ collisions [Phys. Rev. A 63, 052901 (2001)]. In: *Phys. Rev. A* 66 (2002), S. 019901
- [285] GARCÍA, Evelina A. ; WANG, N. P. ; MONREAL, R. C. ; GOLDBERG, E. C.: Interference between resonant and Auger mechanisms for charge-exchange processes near surfaces. In: *Phys. Rev. B* 67 (2003), S. 205426
- [286] MUIÑO, R. D.: Role of target polarization in the electron capture by ions in metals. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 203 (2003), S. 8
- [287] GUTIERREZ, F. A. ; JOUIN, H.: Atomic description and velocity effects for surface-plasmon neutralization rates in $\text{He}^+(1s)/\text{Al}$ systems. In: *Phys. Rev. A* 68 (2003), S. 012903
- [288] GUTIERREZ, F. A. ; HAREL, C. ; JEQUIER, S. ; JOUIN, H.: Analysis of charge transfer mechanisms in grazing incidence collisions between $\text{He}^+(1s)$ ions and $\text{Al}(111)$ surfaces. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 203 (2003), S. 16
- [289] JEQUIER, S. ; JOUIN, H. ; HAREL, C. ; GUTIERREZ, F. A.: Numerical simulations of electron capture in low energy $\text{He}^+(1s)$ on $\text{Al}(1\ 1\ 1)$ collisions. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 205 (2003), S. 709

-
- [290] WETHEKAM, S. ; MERTENS, A. ; WINTER, H.: Charge exchange of He atoms and ions during grazing collisions with a Ag(111)-surface. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 203 (2003), S. 57
- [291] JEQUIER, S. ; JOUIN, H. ; HAREL, C. ; GUTIERREZ, F. A.: Simulations of electron transfer in grazing incidence ion-surface collisions. In: *Surf. Sci.* 570 (2004), S. 189
- [292] MUIÑO, R. D. ; ARNAU, A.: Nonlinear Screening and Electron Capture Processes of Ions in Metals. In: CABRERA-TRUJILLO, R. (Hrsg.) ; SABIN, J. R. (Hrsg.): *Theory of the Interaction of Swift Ions with Matter. Part 1* Bd. Volume 45, Part 1. Academic Press, 2004, S. 201
- [293] BAJALES, N. ; FERRÓN, J. ; GOLDBERG, E. C.: Coulomb blockade in ion-induced electron emission and neutralization mechanisms. In: *Phys. Rev. B* 76 (2007), S. 245431
- [294] BAJALES, N. ; FERRÓN, J. ; GOLDBERG, E. C.: Neutralization mechanisms in He⁺-Al surface collisions. In: *Appl. Surf. Sci.* 254 (2007), S. 401
- [295] RALCHENKO, Yu. ; KRAMIDA, A. E. ; READER, J. ; NIST ASD TEAM: *NIST Atomic Spectra Database*. <http://physics.nist.gov/asd3>. Version: 2008
- [296] BORISOV, A. G. ; TEILLET-BILLY, D. ; GAUYACQ, J. P. ; WINTER, H. ; DIERKES, G.: Resonant charge transfer in grazing scattering of alkali-metal ions from an Al(111) surface. In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), S. 17166
- [297] AUTH, C. ; WINTER, H. ; BORISOV, A. G. ; BAHRIM, B. ; TEILLET-BILLY, D. ; GAUYACQ, J. P.: O⁻ formation in grazing scattering from an Al(111) surface. In: *Phys. Rev. B* 57 (1998), S. 12579
- [298] BURGDÖRFER, J. ; LERNER, P. ; MEYER, F. W.: Above-surface neutralization of highly charged ions: The classical over-the-barrier model. In: *Phys. Rev. A* 44 (1991), S. 5674
- [299] LEPORE, J. V.: Commutation Relations of Quantum Mechanics. In: *Phys. Rev.* 119 (1960), S. 821
- [300] OVERBOSCH, E. G. ; RASSER, B. ; TENNER, A. D. ; LOS, J.: The ionization of hyperthermal sodium atoms on W(110) as a function of temperature. In: *Surf. Sci.* 92 (1980), S. 310
- [301] BORISOV, A. G. ; KAZANSKY, A. K. ; GAUYACQ, J. P.: Resonant charge transfer in ion metal surface collisions: Effect of a projected band gap in the H⁻-Cu(111) system. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), S. 10935
- [302] KAZANSKY, A. K. ; BORISOV, A. G. ; GAUYACQ, J. P.: Wave-packet propagation approach in the theory of charge transfer in projectile-metal surface interactions. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 157 (1999), S. 21
- [303] JENNINGS, P. J. ; JONES, R. O. ; WEINERT, M.: Surface barrier for electrons in metals. In: *Phys. Rev. B* 37 (1988), S. 6113

- [304] BORISOV, A. G.: *private Mitteilung*
- [305] BORISOV, A. G. ; KAZANSKY, A. K. ; GAUYACQ, J. P.: Finite Time Effect in the Charge Transfer Process during an Ion-Metal Surface Collision. In: *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998), S. 1996
- [306] GUILLEMOT, L. ; ESAULOV, V. A.: Interaction Time Dependence of Electron Tunneling Processes between an Atom and a Surface. In: *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), S. 4552
- [307] CANARIO, A. R. ; BORISOV, A. G. ; GAUYACQ, J. P. ; ESAULOV, V. A.: Nonadiabatic effects in atom-surface charge transfer. In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), S. 121401
- [308] SALMI, L. A.: Theory of spin polarization in the metastable-He metal interaction. In: *Phys. Rev. B* 46 (1992), S. 4180
- [309] WINTER, H. ; SIEKMANN, G. ; ORTJOHANN, H. W. ; POIZAT, J. C. ; REMILLIEUX, J.: Charge state distributions after the scattering of fast He^+ -ions from an Al(111)-surface under a grazing angle of incidence. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 135 (1998), S. 372
- [310] WETHEKAM, S. ; MERTENS, A. ; WINTER, H.: Charge states of multicharged Cs ions after grazing scattering from a Cu(111) surface. In: *Phys. Lett. A* 316 (2003), S. 324
- [311] VALDÉS CARRERA, D.: *Modelos para procesos Auger en iones lentos sobre superficies metálicas*, Universidad Autónoma de Madrid, Diss., 2007
- [312] SOUDA, R. ; AONO, M.: Interactions of low-energy He^+ , He^0 , and He^* with solid surfaces. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 15 (1986), S. 114
- [313] DEUTSCHER, S. A. ; YANG, X. ; BURGDÖRFER, J.: Atomic resonances of hydrogen near aluminum surfaces: Adiabatic evolution of the ground state. In: *Phys. Rev. A* 55 (1997), S. 466
- [314] NIEDFELDT, K. ; CARTER, E. A. ; NORDLANDER, P.: First principles resonance widths for Li near an Al(001) surface: Predictions of scattered ion neutralization probabilities. In: *J. Chem. Phys.* 121 (2004), S. 3751
- [315] SINDONA, A. ; BARAGIOLA, R. A. ; MALETTA, S. ; FALCONE, G. ; OLIVA, A. ; RICCARDI, P.: Broadening effects in Auger neutralization of 130–430 eV Ar^+ ions at Al surfaces. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 230 (2005), S. 298
- [316] BRONGERSMA, H. H. ; BUCK, T. M.: Selected topics in low-energy ion scattering: Surface segregation in Cu/Ni alloys and ion neutralization. In: *Surf. Sci.* 53 (1975), S. 649
- [317] GORDON, M. J. ; MACE, J. ; GIAPIS, K. P.: Charge-exchange mechanisms at the threshold for inelasticity in Ne^+ collisions with surfaces. In: *Phys. Rev. A* 72 (2005), S. 012904

-
- [318] DUVENBECK, A. ; WEIDTMANN, B. ; WEINGART, O. ; WUCHER, A.: Modeling hot-electron generation induced by electron promotion in atomic collision cascades in metals. In: *Phys. Rev. B* 77 (2008), S. 245444
- [319] HAGSTRUM, H. D. ; BECKER, G. E.: Autoionization of Doubly Excited Helium Atoms Formed by Electron Tunneling at Metal Surfaces. In: *Phys. Rev. Lett.* 26 (1971), S. 1104
- [320] HAGSTRUM, H. D. ; BECKER, G. E.: Resonance, Auger, and Autoionization Processes Involving $\text{He}^+(2s)$ and He^{++} near Solid Surfaces. In: *Phys. Rev. B* 8 (1973), S. 107
- [321] PRESS, W. H. ; TEUKOLSKY, S. A. ; VETTERLING, W. T. ; FLANNERY, B. P.: *Numerical Recipes in C⁺⁺*. Cambridge University Press, Cambridge, 2002
- [322] SARASOLA, A. ; SILKIN, V. M. ; ARNAU, A.: *private Mitteilung*
- [323] PANIAGO, R. ; MATZDORF, R. ; MEISTER, G. ; GOLDMANN, A.: Temperature dependence of Shockley-type surface energy bands on Cu(111), Ag(111) and Au(111). In: *Surf. Sci.* 336 (1995), S. 113
- [324] RAU, C. ; SIZMANN, R.: Measurement of predominant electron spin orientation at single crystal surfaces of ferromagnetic nickel. In: *Phys. Lett. A* 43 (1973), S. 317
- [325] RAU, C.: Electron spin polarization ESP at surfaces of ferromagnetic metals. In: *J. Magn. Magn. Mater.* 30 (1982), S. 141
- [326] RAU, C. ; EICHNER, S.: Electron-Spin Polarization at Single-Crystalline Cr and Ni Surfaces Determined with Electron-Capture Spectroscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981), S. 939
- [327] WINTER, H. ; LEUKER, J.: Capture of polarized electrons into excited atomic states in grazing scattering from a magnetized Ni(110) surface. In: *Phys. Lett. A* 234 (1997), S. 453
- [328] PENN, D. R. ; APELL, P.: Theory of spin-polarized metastable-atom-deexcitation spectroscopy: Ni-He. In: *Phys. Rev. B* 41 (1990), S. 3303
- [329] LANDOLT, M. ; YAFET, Y. ; WILKENS, B. ; CAMPAGNA, M.: Positive spin polarization in field emission from Ni(110) and demagnetization by hydrogen adsorption. In: *Solid State Commun.* 25 (1978), S. 1141
- [330] BRIAND, J. P. ; BILLY, L. de ; CHARLES, P. ; ESSABAA, S. ; BRIAND, P. ; GELLER, R. ; DESCLAUX, J. P. ; BLIMAN, S. ; RISTORI, C.: Production of hollow atoms by the excitation of highly charged ions in interaction with a metallic surface. In: *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990), S. 159
- [331] LINDROTH, E.: Calculation of doubly excited states of helium with a finite discrete spectrum. In: *Phys. Rev. A* 49 (1994), S. 4473
- [332] NICOLAIDES, C. A. ; THEMELIS, S. I.: Doubly excited autoionizing states in a DC field. Widths, polarizabilities and hyperpolarizabilities of the $\text{He } 2s^2 \ ^1\text{S}$ and $2s2p \ ^3\text{P}_0$ states. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 26 (1993), S. L387

- [333] HO, Y. K.: Strong electric-field effects on the doubly-excited intrashell states of He below the $\text{He}^+(\text{N}=2)$ threshold. In: *Z. Phys. D* 38 (1996), S. 191
- [334] MAKHMETOV, G. E. ; BORISOV, A. G. ; TEILLET-BILLY, D. ; GAUYACQ, J. P.: Singlet to triplet conversion in low energy He metastable collisions with metal surfaces: conversion via He^+ formation. In: *Surf. Sci.* 339 (1995), S. 182
- [335] BURROW, P. D.: Excitation of the $(2p^2)^3\text{P}$ State of Helium near Threshold. In: *Phys. Rev. A* 2 (1970), S. 1774
- [336] WINTER, H.: Probing surface magnetism with ion beams. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 256 (2007), S. 402
- [337] BODEWITS, E. ; DANG, H. M. ; NIJS, A. J. ; WINTERS, D. F. A. ; HOEKSTRA, R.: Atomic electron energy spectra of slow He^{2+} ions impinging on metallic surfaces. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 267 (2009), S. 594
- [338] BUSCH, M. ; WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Reexamination of local spin polarization at surfaces probed by hollow atoms. In: *Phys. Rev. A* 78 (2008), S. 010901
- [339] WETHEKAM, S. ; BUSCH, M. ; WINTER, H.: Formation of doubly excited He atoms during scattering of He^{2+} ions from a clean and oxygen covered Ni(110) surface. In: *Surf. Sci.* 603 (2009), S. 209
- [340] FOURNIER, R. ; SALAHUB, D. R.: Effect of oxygen chemisorption on the magnetism of small nickel clusters. In: *Surf. Sci.* 245 (1991), S. 263
- [341] BUSCH, M. ; WINTER, H.: *unveröffentlicht*
- [342] MIYANO, T. ; SAKISAKA, Y. ; KOMEDA, T. ; ONCHI, M.: Electron energy-loss spectroscopy study of oxygen chemisorption and initial oxidation of Fe(110). In: *Surf. Sci.* 169 (1986), S. 197
- [343] ALVARELLOS, J. E. ; CHACÓN, E.: Self-consistent weighted density approximation for simple metal surfaces. In: *Surf. Sci.* 269 (1992), S. 590
- [344] CAMPBELL, E. E. B. ; ROHMUND, F.: Fullerene reactions. In: *Rep. Prog. Phys.* 63 (2000), S. 1061
- [345] LILL, Th. ; BUSMANN, H. G. ; LACHER, F. ; HERTEL, I. V.: The influence of the surface nature on scattering, fragmentation and deposition processes in C_{60}^+ collisions with solid surfaces. In: *Chem. Phys.* 193 (1995), S. 199
- [346] BECK, R. D. ; ROCKENBERGER, J. ; WEIS, P. ; KAPPES, M. M.: Fragmentation of C_{60}^+ and higher fullerenes by surface impact. In: *J. Chem. Phys.* 104 (1996), S. 3638
- [347] HILLENKAMP, M. ; PFISTER, J. ; KAPPES, M. M. ; WEBB, R. P.: Glancing incidence scattering of hyperthermal He^+ , Xe^+ , and C_{60}^+ from graphite: Angular and velocity distributions of neutrals. In: *J. Chem. Phys.* 111 (1999), S. 10303

-
- [348] HILLENKAMP, M. ; PFISTER, J. ; KAPPES, M. M.: Grazing incidence scattering of hyperthermal C_{60}^+ , C_{70}^+ , and C_{84}^+ from graphite: Electron transfer dynamics. In: *J. Chem. Phys.* 114 (2001), S. 10457
- [349] KOLODNEY, E. ; TSIPINYUK, B. ; BEKKERMAN, A. ; BUDREVICH, A.: Surface scattering of hyperthermal (10-50 eV) neutral C_{60} molecules. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 125 (1997), S. 170
- [350] BEKKERMAN, A. ; TSIPINYUK, B. ; VERKHOTUROV, S. ; KOLODNEY, E.: Negative ion formation in near grazing surface scattering of hyperthermal neutral C_{60} : Image charge effects. In: *J. Chem. Phys.* 109 (1998), S. 8652
- [351] BEKKERMAN, A. ; TSIPINYUK, B. ; KOLODNEY, E.: Relative yield of C_{60}^- in hyperthermal surface scattering of neutral C_{60} : Outgoing velocity dependence. In: *Phys. Rev. B* 61 (2000), S. 10463
- [352] WINTER, HP. ; VANA, M. ; BETZ, G. ; AUMAYR, F. ; DREXEL, H. ; SCHEIER, P. ; MÄRK, T. D.: Suppression of potential electron emission for impact of slow multicharged fullerenes on clean gold. In: *Phys. Rev. A* 56 (1997), S. 3007
- [353] MATSUSHITA, T. ; NAKAJIMA, K. ; SUZUKI, M. ; KIMURA, K.: Energy loss of slow C_{60}^+ ions during grazing scattering from a KCl(001) surface. In: *Phys. Rev. A* 76 (2007), S. 032903
- [354] TAMEHIRO, S. ; MATSUSHITA, T. ; NAKAJIMA, K. ; SUZUKI, M. ; KIMURA, K.: Neutralization of slow C_{60}^+ ions in front of KCl(0 0 1) surface. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 256 (2007), S. 16
- [355] CHANCEY, R. T. ; ODDERSHEDE, L. ; HARRIS, F. E. ; SABIN, J. R.: Fragmentation of fullerenes. In: *Phys. Rev. A* 67 (2003), S. 043203
- [356] TERSOFF, J.: Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Applications to Amorphous Carbon. In: *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988), S. 2879
- [357] TERSOFF, J.: New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. In: *Phys. Rev. B* 37 (1988), S. 6991
- [358] WEBB, R. P.: *private Mitteilung*
- [359] COMPUTATIONAL CHEMISTRY LIST, LTD: *Webseite*. <http://www.ccl.net/cca/data/fullerenes/>
- [360] WETHEKAM, S. ; SCHÜLLER, A. ; WINTER, H.: Grazing scattering of fast C_{60} ions from an Al(001) surface under axial surface channeling. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 258 (2007), S. 68
- [361] ALDUCIN, M. ; ARNAU, A. ; NAGY, I.: Role of the bound-state wave function in capture-loss rates: Slow proton in an electron gas. In: *Phys. Rev. A* 68 (2003), S. 014701
- [362] SMITH, R.: *private Mitteilung*

- [363] BRENNER, D. W.: Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. In: *Phys. Rev. B* 42 (1990), S. 9458
- [364] BRENNER, D. W.: Erratum: Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. In: *Phys. Rev. B* 46 (1992), S. 1948
- [365] NORDLUND, K. ; KEINONEN, J. ; MATTILA, T.: Formation of Ion Irradiation Induced Small-Scale Defects on Graphite Surfaces. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), S. 699
- [366] BRENNER, D. W. ; SHENDEROVA, O. A. ; HARRISON, J. A. ; STUART, S. J. ; NI, B. ; SINNOTT, S. B.: A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002), S. 783
- [367] ERHART, P. ; ALBE, K.: Analytical potential for atomistic simulations of silicon, carbon, and silicon carbide. In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), S. 035211
- [368] ZETTERGREN, H. ; SCHMIDT, H. T. ; REINHED, P. ; CEDERQUIST, H. ; JENSEN, J. ; HVELPLUND, P. ; TOMITA, S. ; MANIL, B. ; RANGAMA, J. ; HUBER, B. A.: Even-odd effects in the ionization cross sections of $[C_{60}]_2$ and $[C_{60}C_{70}]$ dimers. In: *Phys. Rev. A* 75 (2007), S. 051201
- [369] ZETTERGREN, H. ; SCHMIDT, H. T. ; REINHED, P. ; CEDERQUIST, H. ; JENSEN, J. ; HVELPLUND, P. ; TOMITA, S. ; MANIL, B. ; RANGAMA, J. ; HUBER, B. A.: Stabilities of multiply charged dimers and clusters of fullerenes. In: *J. Chem. Phys.* 126 (2007), S. 224303
- [370] KAPLAN, A. ; BEKKERMAN, A. ; GORDON, E. ; TSIPINYUK, B. ; FLEISCHER, M. ; KOLODNEY, E.: Multifragmentation in cluster-surface impact: A shattering event with a common velocity for all outgoing fragments. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 232 (2005), S. 184
- [371] ANDERSEN, J. U. ; BONDERUP, E. ; HANSEN, K.: On the concept of temperature for a small isolated system. In: *J. Chem. Phys.* 114 (2001), S. 6518
- [372] J.U. ANDERSEN ; E. BONDERUP ; K. HANSEN ; P. HVELPLUND ; B. LIU ; U.V. PEDERSEN ; S. TOMITA: Temperature concepts for small, isolated systems; $1/t$ decay and radiative cooling. In: *Eur. Phys. J. D* 24 (2003), S. 191
- [373] ANDERSEN, J. U. ; BONDERUP, E. ; HANSEN, K.: Thermionic emission from clusters. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 35 (2002), S. R1
- [374] HANSEN, K. ; CAMPBELL, E. E. B. ; ECHT, O.: The frequency factor in statistical fullerene decay. In: *Int. J. Mass Spectr.* 252 (2006), S. 79
- [375] KLOTS, C. E.: Systematics of evaporation. In: *Z. Phys. D* 20 (1991), S. 105
- [376] TSIPINYUK, B. ; BUDREVICH, A. ; GRINBERG, M. ; KOLODNEY, E.: Impact induced vibrational excitation in surface scattering of hyperthermal neutral C_{60} molecule. In: *J. Chem. Phys.* 106 (1997), S. 2449

- [377] TOMITA, S. ; ANDERSEN, J. U. ; HANSEN, K. ; HVELPLUND, P.: Stability of Buckminsterfullerene, C_{60} . In: *Chem. Phys. Lett.* 382 (2003), S. 120
- [378] CONCINA, B. ; GLUCH, K. ; MATT-LEUBNER, S. ; ECHT, O. ; SCHEIER, P. ; MÄRK, T. D.: Metastable fractions and dissociations energies for fullerene ions C_n^+ , $42 \leq n \leq 70$. In: *Chem. Phys. Lett.* 407 (2005), S. 464
- [379] GLUCH, K. ; MATT-LEUBNER, S. ; ECHT, O. ; CONCINA, B. ; SCHEIER, P. ; MÄRK, T. D.: High-resolution kinetic energy release distributions and dissociation energies for fullerene ions C_n^+ , $42 \leq n \leq 90$. In: *J. Chem. Phys.* 121 (2004), S. 2137
- [380] HERTEL, I. V. ; STEGER, H. ; VRIES, J. de ; WEISSER, B. ; MENZEL, C. ; KAMKE, B. ; KAMKE, W.: Giant plasmon excitation in free C_{60} and C_{70} molecules studied by photoionization. In: *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992), S. 784
- [381] STEGER, H. ; VRIES, J. de ; KAMKE, B. ; KAMKE, W. ; DREWELLO, T.: Direct double ionization of C_{60} and C_{70} fullerenes using synchrotron radiation. In: *Chem. Phys. Lett.* 194 (1992), S. 452
- [382] WÖRGÖTTER, R. ; DÜNSER, B. ; SCHEIER, P. ; MÄRK, T. D.: Appearance and ionization energies of C_{60-2m}^{z+} and C_{70-2m}^{z+} ions (with z and m up to 4) produced by electron impact ionization of C_{60} and C_{70} , respectively. In: *J. Chem. Phys.* 101 (1994), S. 8674
- [383] CONCINA, B. ; TOMITA, S. ; ANDERSEN, J. U. ; HVELPLUND, P.: Delayed ionisation of C_{70} . In: *Eur. Phys. J. D* 34 (2005), S. 191
- [384] CONCINA, B. ; TOMITA, S. ; TAKAHASHI, N. ; KODAMA, T. ; SUZUKI, S. ; KIKUCHI, K. ; ACHIBA, Y. ; GROMOV, A. ; ANDERSEN, J. U. ; HVELPLUND, P.: Delayed ionisation of C_{76} . In: *Int. J. Mass Spectr.* 252 (2006), S. 96
- [385] MATT, S. ; ECHT, O. ; SCHEIER, P. ; MÄRK, T. D.: Binding energy of C_{60}^+ revisited - What is the problem? In: *Chem. Phys. Lett.* 348 (2001), S. 194
- [386] ZETTERGREN, H. ; SCHMIDT, H. T. ; CEDERQUIST, H. ; JENSEN, J. ; TOMITA, S. ; HVELPLUND, P. ; LEBIUS, H. ; HUBER, B. A.: Static over-the-barrier model for electron transfer between metallic spherical objects. In: *Phys. Rev. A* 66 (2002), S. 032710
- [387] CEDERQUIST, H. ; HVELPLUND, P. ; LEBIUS, H. ; SCHMIDT, H. T. ; TOMITA, S. ; HUBER, B. A.: Nonfragmenting charge transfer in slow peripheral C_{60}^{q+} - C_{60} collisions. In: *Phys. Rev. A* 63 (2001), S. 025201
- [388] MANIL, B. ; MAUNOURY, L. ; HUBER, B. A. ; JENSEN, J. ; SCHMIDT, H. T. ; ZETTERGREN, H. ; CEDERQUIST, H. ; TOMITA, S. ; HVELPLUND, P.: Highly Charged Clusters of Fullerenes: Charge Mobility and Appearance Sizes. In: *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003), S. 215504
- [389] P. HVELPLUND ; B. LIU ; S. B. NIELSEN ; S. TOMITA ; H. CEDERQUIST ; J. JENSEN ; H. T. SCHMIDT ; H. ZETTERGREN: Electron capture and loss by protonated peptides and proteins in collisions with C_{60} and Na. In: *Eur. Phys. J. D* 22 (2003), S. 75

- [390] WETHEKAM, S. ; WINTER, H. ; CEDERQUIST, H. ; ZETTERGREN, H.: Neutralization of Charged Fullerenes during Grazing Scattering from a Metal Surface. In: *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007), S. 037601
- [391] BORISOV, A. G. ; MERTENS, A. ; WINTER, H. ; KAZANSKY, A. K.: Evidence for the Stopping of Slow Ions by Excitations of Optical Phonons in Insulators. In: *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999), S. 5378
- [392] OKOROKOV, V. V.: Coherent excitation of optical spectra of atoms passing through a crystal. In: *JETP Lett.* 2 (1965), S. 111
- [393] KIMURA, K. ; IDA, H. ; FRITZ, M. ; MANNAMI, M.: Resonant Coherent Excitation of Surface Channeled Ions. In: *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996), S. 3850
- [394] AUTH, C. ; MERTENS, A. ; WINTER, H. ; BORISOV, A. G. ; GARCÍA DE ABAJO, F. J.: Resonant Coherent Excitation of Fast Hydrogen Atoms in Front of a LiF(001) Surface. In: *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997), S. 4477

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Winter für die interessante Aufgabenstellung, seine vielen Anregungen und guten Ideen und die Möglichkeit, diese Arbeit am Lehrstuhl „Physik der Grenzflächen und dünnen Schichten“ am Institut für Physik der Humboldt-Universität zu Berlin durchzuführen. Er hat mich während meines Studiums und meiner Zeit als Diplomand und Doktorand in seiner Arbeitsgruppe nicht nur sehr freundlich, geduldig und großzügig unterstützt, sondern insbesondere auch (im positiven Sinne) gefordert, nach dem Motto: „Wenn es die Physik erfordert, machen wir das.“ Ich habe viel von ihm gelernt.

Meine ersten Experimente habe ich zusammen mit Herrn Dr. A. Mertens durchgeführt. Für seine hervorragende Einführung in die Arbeitsweise des Experimentalphysikers sowie für die vielen interessanten Diskussionen physikalischer und apparativer Probleme kann ich ihm nicht genug danken.

Des Weiteren möchte ich meinem alten Weggefährten Herrn Dipl.-Phys. A. Schüller für die sehr gute Zusammenarbeit an der „EZR-Anlage“ über die vielen Jahre hinweg, sowie für die unzähligen Gespräche und Diskussionen danken. Das letzte Jahr an der „EZR-Anlage“ habe ich zusammen mit Dr. M. Busch verbracht. Wir haben uns perfekt ergänzt und es hat viel Spass gemacht, mit ihm zu arbeiten. Ich bin ihm sehr dankbar, dass er die „EZR-Anlage“ und die Betreuung der Diplomanden übernommen und mir dadurch große zeitliche Freiräume bei der Abfassung dieser Dissertation geschaffen hat. Des Weiteren möchte ich ihm für das Korrekturlesen eines Großteils der Dissertation danken. Dem zweiten meiner alten Weggefährten in der Arbeitsgruppe Herrn Dipl.-Phys. D. Blauth möchte ich für die sehr angenehme Zusammenarbeit, seine zahlreichen Hinweise und Tips sowie Unterstützung bei technischen Problemen danken.

Ich danke Herrn Dipl.-Ing. K. Maass für die durchweg hervorragende, schnelle und hartnäckige Hilfe bei elektronischen sowie technischen Problemen.

A special thank goes to Prof. R. C. Monreal and Dr. Diego Valdés (Madrid) for the very productive collaboration on the interaction of noble gas atoms and ions with metal surfaces during the last few years. The impact of this collaboration on the analysis of the experimental data in part II of this thesis is huge. The thesis would have looked very differently if they had not

provided the ab-initio calculations, answered all my questions, gone through hundreds of figures with preliminary results and discussed every detail of the analysis.

I want to thank Prof. F. B. Dunning for the opportunity to work in his research group at Rice University in Houston, TX, USA and for his support during the years after my stay at Rice. I am grateful to many people who helped to organize my stay and make it most enjoyable. I would like to give a special mention to Dr. H. R. Dunham and Dr. J. C. Lancaster, whom I have very much enjoyed working with and who have taken great care of me.

I would like to express my gratitude to Prof. H. Cederquist and Dr. H. Zettergren (Stockholm) for our collaboration on the analysis of charge transfer processes during the interaction of fullerenes with metal surfaces and for providing the results of their COB model for charge transfer between two polarizable spheres.

Ich danke Herrn Dr. Ch. Linsmeier (Garching) für die Bereitstellung des Be(0001)-Kristalls und die Diskussionen der experimentellen Resultate.

I am also grateful to Prof. A. Arnau, A. Sarasola, and V. M. Silkin (San Sebastian) for having provided the Auger neutralization rates for the system He^+ -Be(0001).

Ich danke Herrn Dr. G. Adamov (Moskau) für die Unterstützung bei den ersten Messungen an Al(111) und viele kritische Gespräche.

Ebenso möchte ich den Herren G. Lindenberg, Dipl.-Phys. R.-A. Noack, A. Laws und Frau Dipl.-Ing. B. Gilsenbach (danke für die Digitalisierung der Abbildung 4.3) für die Unterstützung in technischen Fragen danken.

Gedankt sei des Weiteren allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die produktive Zusammenarbeit, die zahlreichen Diskussionen und das angenehme Arbeitsklima.

I am grateful to Prof. J. R. Manson (Clemson) for having introduced me to the theory of correlated thermal vibrations at surfaces.

Finally, I want to thank all colleagues whom I have met during the years and who have played a significant role in establishing my current understanding of ion-surface interactions. One should not underestimate the impact that the enormous number of insights, hints and suggestions I got during discussions with colleagues had on this thesis.

Ganz besonders danken möchte ich meiner Familie, meinen Freunden und nicht zuletzt meiner Freundin Kirstin (Vielen Dank für das gründliche Korrekturlesen der Dissertation!) für die verständnisvolle Unterstützung während meines Physikstudiums und allen Phasen meiner Dissertation.

Lebenslauf des Autors

Mein Lebenslauf wird aus Datenschutzgründen in der dieser Version meiner Arbeit nicht mit veröffentlicht.

Publikationen des Autors

Im Folgenden sind die Publikationen des Autors in internationalen „peer-reviewed“ Fachzeitschriften und Buchartikeln zusammengestellt.

1. WETHEKAM, S. ; MERTENS, A. ; WINTER, H.: Survival of He^+ Ions during Grazing Scattering from a Ag(111) Surface. In: *Physical Review Letters* 90 (2003), S. 037602
2. WETHEKAM, S. ; MERTENS, A. ; WINTER, H.: Charge exchange of He atoms and ions during grazing collisions with a Ag(111)-surface. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 203 (2003), S. 57
3. WETHEKAM, S. ; MERTENS, A. ; WINTER, H.: Survival of He^+ ions during grazing scattering from a Cu(111) surface. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 212 (2003), S. 308
4. BORISOV, A. G. ; MERTENS, A. ; WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Effect of projected band gap on neutralization of Cs ions during grazing scattering from a Cu(111) surface. In: *Physical Review A* 68 (2003), S. 012901
5. WETHEKAM, S. ; MERTENS, A. ; WINTER, H.: Charge states of multicharged Cs ions after grazing scattering from a Cu(111) surface. In: *Physics Letters A* 316 (2003), S. 324
6. SCHÜLLER, A. ; ADAMOV, G. ; WETHEKAM, S. ; MAASS, K. ; MERTENS, A. ; WINTER, H.: Dynamic dependence of interaction potentials for keV atoms at metal surfaces. In: *Physical Review A* 69 (2004), S. 050901(R)
7. SCHÜLLER, A. ; WETHEKAM, S. ; MERTENS, A. ; MAASS, K. ; WINTER, H. ; GÄRTNER, K.: Interatomic potentials from rainbow scattering of keV noble gas atoms under axial surface channeling. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 230 (2005), S. 172

8. WETHEKAM, S. ; ADAMOV, G. ; WINTER, H.: Neutralization of keV Ne^+ and Ar^+ ions during grazing scattering from an Al(111) surface. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 230 (2005), S. 305
9. WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Energy shift of He groundstate close to an aluminum surface. In: *Surface Science* 596 (2005), S. L319
10. WETHEKAM, S. ; DUNHAM, H. R. ; LANCASTER, J. C. ; DUNNING, F. B.: Charge-transfer rates for xenon Rydberg atoms at a metal surface. In: *Physical Review A* 73 (2006), S. 032903
11. WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Auger Neutralization of He Ions at an Al(100) Surface Using Isotope Effect. In: *Physical Review Letters* 96 (2006), S. 207601
12. DUNHAM, H. R. ; WETHEKAM, S. ; LANCASTER, J. C. ; DUNNING, F. B.: Ionization of xenon Rydberg atoms at Si(100) surfaces. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 256 (2007), S. 46
13. DUNNING, F. B. ; WETHEKAM, S. ; DUNHAM, H. R. ; LANCASTER, J. C.: Charge transfer rates for xenon Rydberg atoms at metal and semiconductor surfaces. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 258 (2007), S. 61
14. WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Effect of thermal vibrations and their correlations on grazing scattering of atoms from crystal surfaces. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 258 (2007), S. 48
15. WETHEKAM, S. ; SCHÜLLER, A. ; WINTER, H.: Grazing scattering of fast C_{60}^+ ions from an Al(001) surface under axial surface channeling. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 258 (2007), S. 68
16. WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Study on interactions of He atoms and ions with an Al(111) surface. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 258 (2007), S. 7
17. SCHÜLLER, A. ; WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Diffraction of Fast Atomic Projectiles during Grazing Scattering from a LiF(001) Surface. In: *Physical Review Letters* 98 (2007), S. 016103
18. WETHEKAM, S. ; WINTER, H. ; CEDERQUIST, H. ; ZETTERGREN, H.: Neutralization of Charged Fullerenes during Grazing Scattering from a Metal Surface. In: *Physical Review Letters* 99 (2007), S. 037601

19. WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Excitation of fullerene ions during grazing scattering from a metal surface. In: *Physical Review A* 76 (2007), S. 032901
20. WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Energy transfer phenomena of keV fullerenes during grazing scattering from an Al(001) surface. In: *Vacuum* 82 (2008), S. 895
21. NEUFELD, D. D. ; DUNHAM, H. R. ; WETHEKAM, S. ; LANCASTER, J. C. ; DUNNING, F. B.: Ionization of xenon Rydberg atoms at oxidized Si(100) surfaces. In: *Surface Science* 602 (2008), S. 1306
22. BUSCH, M. ; WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Reexamination of local spin polarization at surfaces probed by hollow atoms. In: *Physical Review A* 78 (2008), S. 010901(R)
23. WETHEKAM, S. ; VALDÉS, D. ; MONREAL, R. C. ; WINTER, H.: Dynamical Auger charge transfer of noble gas atoms and metal surfaces. In: *Physical Review B* 78 (2008), S. 033105
24. WETHEKAM, S. ; VALDÉS, D. ; MONREAL, R. C. ; WINTER, H.: Face-dependent Auger neutralization and ground-state energy shift for He in front of Al surfaces. In: *Physical Review B* 78 (2008), S. 075423
25. NEUFELD, D. D. ; DUNHAM, H. R. ; WETHEKAM, S. ; LANCASTER, J. C. ; DUNNING, F. B.: Ionization of xenon Rydberg atoms at Au(111) surfaces: Effect of stray fields. In: *Physical Review B* 78 (2008), S. 115423
26. WETHEKAM, S. ; BUSCH, M. ; WINTER, H.: Formation of doubly excited He atoms during scattering of He^{2+} ions from a clean and oxygen covered Ni(110) surface. In: *Surface Science* 603 (2009), S. 209
27. SCHÜLLER, A. ; BUSCH, M. ; WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Fast Atom Diffraction from Superstructures on a Fe(110) Surface. In: *Physical Review Letters* 102 (2009), S. 017602
28. BUSCH, M. ; SCHÜLLER, A. ; WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Fast atom diffraction at metal surface. In: *Surface Science* 603 (2009), S. L23
29. WETHEKAM, S. ; BUSCH, M. ; MONREAL, R. C. ; WINTER, H.: Effect of spin polarization of Ni(110) surface on Auger neutralization for grazing scattering of He^+ ions. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 267 (2009), S. 571
30. WETHEKAM, S. ; WINTER, H. ; VALDÉS, D. ; MONREAL, R. C.: Ionization of He atoms during grazing scattering from a metal surface. In: *Physical Review B* 79 (2009), S. 195408

31. SCHÜLLER, A. ; BUSCH, M. ; SEIFERT, J. ; WETHEKAM, S. ; WINTER, H. ; GÄRTNER, K.: Superstructures of oxygen and sulphur on a Fe(110) surface via fast atom diffraction. In: *Physical Review B*, im Druck
32. WINTER, H. ; SEIFERT, J. ; BLAUTH, D. ; BUSCH, M. ; SCHÜLLER, A. ; WETHEKAM, S.: Structure of ultrathin oxide layers on metal surfaces from grazing scattering of fast atoms. In: *Applied Surface Science*, im Druck
33. BUSCH, M. ; WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Effect of adsorbates on the formation of doubly excited He atoms during impact of He^{2+} ions on a Ni(110) surface. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, im Druck
34. WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Studies on Auger neutralization of He^+ ions in front of metal surfaces. In: BOVENSIEPEN, U. ; PETEK, H. ; WOLF, M. (Hrsg.): *Dynamics at Solid State Surfaces and Interfaces*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, eingereicht

Die in den Arbeiten Nr. 1–5, 7, 10, 12, 13, 15, 17, 21, 25, 27, 28, 31, 32 publizierten Resultate wurden in dieser Dissertation nicht vorgestellt.

Konferenzbeiträge und Seminarvorträge des Autors

Im Folgenden sind Konferenzbeiträge und Seminarvorträge des Autors zusammengestellt. Der präsentierende Autor ist jeweils unterstrichen. Die Zusammenstellung der vom Autor vorgestellten Beiträge ist vollständig. Bezüglich der Beteiligungen des Autors an Konferenzbeiträgen anderer Autoren ist nur eine Auswahl aufgeführt.

1. WETHEKAM, S. ; MERTENS, A. ; WINTER, H.: Auger neutralization of keV He^+ ions during grazing scattering from a Ag(111) surface. Poster, *14th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions (IISC-14)*, Ameland, Niederlande (2002)
2. WETHEKAM, S. ; MERTENS, A. ; WINTER, H.: Survival of He^+ ions during grazing scattering from a Ag(111) and Cu(111) Surface. Poster, *20th International Conference on Atomic Collisions in Solids (ICACS-20)*, Puri, Indien (2003)
3. WETHEKAM, S. ; MERTENS, A. ; WINTER, H.: Überlebende He^+ -Projekte bei streifender Streuung an Metalloberflächen. Vortrag, *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, Hannover (2003)
4. WETHEKAM, S. ; ADAMOV, G. ; WINTER, H.: Auger neutralization of keV He^+ and Ne^+ ions in front of an Al(111) surface. Vortrag, *21st International Conference on Atomic Collisions in Solids (ICACS-21)*, Genua, Italien (2004)
5. SCHÜLLER, A. ; WETHEKAM, S. ; ADAMOV, G. ; MERTENS, A. ; MAASS, K. ; WINTER, H. ; GÄRTNER, K.: Interatomic potentials from rainbow scattering of keV atoms under axial surface channeling. Poster, *21st International Conference on Atomic Collisions in Solids (ICACS-21)*, Genua, Italien (2004)
6. WETHEKAM, S. ; ADAMOV, G. ; WINTER, H.: Neutralization of keV noble gas ions in front of an Al(111) surface. Vortrag, *24th Werner Brandt Workshop (WBW-24)*, Berlin (2004)

7. SCHÜLLER, A. ; ADAMOV, G. ; WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Rainbow scattering of keV atoms under surface channeling. Vortrag, *15th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions (IISC-15)*, Ise-Shima, Japan (2004)
8. WETHEKAM, S.: Energy shift of He groundstate close to an aluminum surface. Seminarvortrag, *Seminar der Arbeitsgruppe von Prof. F. B. Dunning, Rice University*, Houston, TX, USA (2005)
9. WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Energy shift of He groundstate close to an aluminum surface. Vortrag, *25th Brandt Ritchie Workshop (BRW-25)*, Gainesville, FL, USA (2005)
10. DUNHAM, H. R. ; WETHEKAM, S. ; LANCASTER, J. C. ; DUNNING, F. B. : Ionization Rates of Xenon Rydberg Atoms at a Metal Surface. Vortrag, *Rice Quantum Institute Summer Research Colloquium XIX*, Houston, TX, USA (2005)
11. DUNHAM, H. R. ; LANCASTER, J. C. ; WETHEKAM, S. ; NORDLANDER, P. ; DUNNING, F. B. : Studies of Xenon Rydberg Atoms at Au(111) and Heavily-Doped Si(100) Surfaces. Poster, *37th Annual Meeting of the Division of Atomic, Molecular, and Optical Physics (DAMOP-06)*, Knoxville, TN, USA (2006)
12. WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Energieverschiebung des Grundzustands von He-Atom vor einer Aluminium-Oberfläche. Vortrag, *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, Frankfurt (2006)
13. WETHEKAM, S. ; DUNHAM, H. R. ; LANCASTER, J. C. ; DUNNING, F. B.: Charge Transfer Rates for Xenon Rydberg Atoms at a Au(111) Surface. Poster, *22nd International Conference on Atomic Collisions in Solids (ICACS-22)*, Berlin (2006)
14. WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Computer simulations of grazing scattering of atomic projectiles from crystal surfaces. Poster, *16th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions (IISC-16)*, Hernstein, Österreich (2006)
15. WETHEKAM, S. ; SCHÜLLER, A. ; WINTER, H.: Grazing scattering of C₆₀ ions from an Al(001) surface. Poster, *16th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions (IISC-16)*, Hernstein, Österreich (2006)
16. WETHEKAM, S. ; H. WINTER: Auger neutralization of He ions at aluminum surfaces. Eingeladener Vortrag, *16th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions (IISC-16)*, Hernstein, Österreich (2006)

17. DUNNING, F. B. ; WETHEKAM, S. ; DUNHAM, H. R. ; LANCASTER, J. C. : Charge Transfer of Xe-Rydberg atoms at a metal surface. Eingeladener Vortrag, *16th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions (IISC-16)*, Hernstein, Österreich (2006)
18. WETHEKAM, S.: Neutralization of noble gas ions during grazing scattering from a LiF(100) surface, etc. Seminarvortrag, *Seminar des Instituts für theoretische Physik der Technischen Universität Wien*, Wien, Österreich (2007)
19. WETHEKAM, S.: Study on interactions of He atoms and ions with Al surfaces. Seminarvortrag, *Seminar der Arbeitsgruppe von Prof. M. Wolf, Freie Universität Berlin*, Berlin (2007)
20. WETHEKAM, S. ; WINTER, H. : Grazing scattering of fullerenes from an Al(001) surface. Eingeladener Vortrag, *18th International Conference on Ion-Surface Interactions*, Zvenigorod, Russland (2007)
21. NEUFELD, D. D. ; DUNHAM, H. R. ; LANCASTER, J. C. ; DUNNING, F. B. ; WETHEKAM, S. : Ionization of xenon Rydberg atoms at oxidized Si(100) surfaces. Poster, *38th Annual Meeting of the Division of Atomic, Molecular, and Optical Physics (DAMOP-07)*, Calgary, Kanada (2007)
22. DUNHAM, H. R. ; NEUFELD, D. D. ; LANCASTER, J. C. ; S. WETHEKAM ; DUNNING, F. B. : Angular Studies of Xenon Rydberg Atom Ionization at Au(111) Surfaces. Poster, *38th Annual Meeting of the Division of Atomic, Molecular, and Optical Physics (DAMOP-07)*, Calgary, Kanada (2007)
23. WETHEKAM, S. ; SCHÜLLER, A. ; WINTER, H. ; CEDERQUIST, H. ; ZETTERGREN, H. : Neutralization and Excitation of C₆₀ Ions during Grazing Scattering from an Al(001) Surface. Poster, *25th International Conference on Photonic, Electronic, and Atomic Collisions (ICPEAC-25)*, Freiburg (2007)
24. SCHÜLLER, A. ; WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Diffraction of fast atoms and molecules during grazing scattering from a LiF(001) surface. Poster, *25th International Conference on Photonic, Electronic, and Atomic Collisions (ICPEAC-25)*, Freiburg (2007)
25. BUSCH, M. ; WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Potential der Mehr-Elektronen-Einfang-Spektroskopie zur Untersuchung des Oberflächenmagnetismus. Poster, *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, Berlin (2008)

26. SCHÜLLER, A. ; WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Diffraction of fast atoms and molecules during grazing scattering from a LiF(001) surface. Poster, *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, Berlin (2008)
27. SARASOLA, A. ; WETHEKAM, S. ; WINTER, H. ; LINSMEIER, CH. ; SILKIN, V. M. ; ARNAU, A.: Auger neutralization rates and ion fractions for the $\text{He}^+/\text{Be}(0001)$ system. Poster, *25th European Conference on Surface Science (ECOSS-25)*, Liverpool, Großbritannien (2008)
28. WETHEKAM, S. ; BUSCH, M. ; WINTER, H.: Formation of doubly excited states during impact of He^{2+} ions on a clean and oxygen covered Ni(110) surface. Poster, *23rd International Conference on Atomic Collisions in Solids (ICACS-23)*, Phalaborwa, Südafrika (2008)
29. WETHEKAM, S.: Excitation of fullerenes during grazing scattering from surfaces. Vortrag, *Ion Technology and Spectroscopy at Low Energy Ion Beam Facilities (ITS-LEIF) Winterschool*, Obergurgl, Österreich (2008)
30. WETHEKAM, S. ; VALDÉS, D. ; MONREAL, R. C. ; WINTER, H.: Face dependent Auger neutralization and ionization potential shift for He in front of Al surfaces. Poster, *17th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions (IISC-17)*, Porquerolles, Frankreich (2008)
31. WETHEKAM, S. ; BUSCH, M. ; WINTER, H.: Local spin polarization at surface probed by hollow atoms revisited. Vortrag, *17th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions (IISC-17)*, Porquerolles, Frankreich (2008)
32. SEIFERT, J. ; BLAUTH, D. ; SCHÜLLER, A. ; WETHEKAM, S. ; WINTER, H. : Structure determination of monolayer silica on Mo(112) via grazing scattering of fast atoms. Poster, *Ion Technology and Spectroscopy at Low Energy Ion Beam Facilities (ITS-LEIF), 4th Annual Meeting*, Girona, Spanien (2009)
33. SCHÜLLER, A. ; BUSCH, M. ; SEIFERT, J. ; WETHEKAM, S. ; WINTER, H.: Diffraction of fast atoms and molecules during grazing scattering from surfaces (vorläufiger Titel). Poster, *26th International Conference on Photonic, Electronic, and Atomic Collisions (ICPEAC-26)*, Kalamazoo, MI, USA, vorraussichtlich Juli 2009
34. WETHEKAM, S.: Interactions of helium and fullerene ions during grazing scattering from surfaces (vorläufiger Titel). Eingeladener Vortrag, *26th International Conference on Photonic, Electronic, and Atomic Collisions (ICPEAC-26)*, Kalamazoo, MI, USA, vorraussichtlich Juli 2009

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, Stephan Ernst Wethekam, dass ich diese Arbeit selbstständig erarbeitet und verfasst habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Hilfen und Hilfsmittel verwendet. Ich habe mich nicht anderwärts um einen Doktorgrad beworben und besitze keinen entsprechenden Doktorgrad. Ich habe Kenntnis von der dem angestrebten Verfahren zugrunde liegenden Promotionsordnung.